
LICHTINDUZIERTER LADUNGSTRANSPORT IN
UNDOTIERTEN LITHIUMNIOBAT-KRISTALLEN

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von

Fabian Lüdtkke

aus

Bergisch Gladbach

Bonn 2012

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Karsten Buse

2. Gutachter: Prof. Dr. Karl Maier

Tag der Promotion: 4. Mai, 2012

Erscheinungsjahr: 2012

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Lithiumniobat-Kristalle	3
2.2	Der photorefraktive Effekt in Lithiumniobat-Kristallen	4
2.2.1	Das Ein-Zentren-Modell – Photorefraktive Zentren	5
2.2.2	Ladungsantriebe	6
2.2.3	Raumladungsfelder und Raumladungsbegrenzung	8
2.2.4	Das Zwei-Zentren-Modell	12
2.2.5	Optischer Schaden in Lithiumniobat-Kristallen	14
2.2.6	Methoden zur Unterdrückung des Optischen Schadens	16
2.3	Bestimmung von Raumladungsfeldern in Lithiumniobat-Kristallen	17
2.3.1	Elementare holographische Gitter in Lithiumniobat-Kristallen	18
2.3.1.1	Schreiben von Transmissionsgittern in Lithiumniobat-Kristallen mittels Zweistrahlinterferenz	18
2.3.1.2	Auslesen von Transmissionsgittern in Lithiumniobat-Kristallen	19
2.3.1.3	Strahlkopplung	20
2.3.1.4	Bestimmung der effektiven Ladungsträgerkonzentration mittels Raumladungsbegrenzung	23
2.3.2	Sénarmont-Kompensation	23
2.4	Absorptionsmessungen in Lithiumniobat-Kristallen	25
2.4.1	Lineare Absorptionsspektroskopie	25

2.4.2	Lichtinduzierte Absorption	26
3	Bestimmung von Raumladungsfeldern in Lithiumniobat-Kristallen	29
3.1	Experimentelle Methoden	29
3.1.1	Untersuchte Kristalle	29
3.1.2	Transmissionsgitter in Lithiumniobat-Kristallen	30
3.1.2.1	Zweistrahl-Interferenzaufbau	30
3.1.2.2	Bestimmung der Beugungseffizienz	32
3.1.2.3	Untersuchung der Kopplung zwischen den Schreibstrahlen	33
3.1.3	Sénarmont-Kompensation	34
3.1.3.1	Der Sénarmont-Aufbau	34
3.1.3.2	Zeitaufgelöste Messungen	35
3.1.3.3	Zeitaufgelöste Messungen bei erhöhten Temperaturen . . .	37
3.2	Ergebnisse	37
3.2.1	Untersuchung von Transmissionsgittern in Lithiumniobat-Kristallen	37
3.2.2	Sénarmont-Kompensation	39
3.2.2.1	Zeitaufgelöste Messungen bei Raumtemperatur	40
3.2.2.2	Zeitaufgelöste Messungen bei erhöhten Temperaturen . . .	41
3.3	Diskussion	42
3.3.1	Untersuchung von Transmissionsgittern in Lithiumniobat-Kristallen	42
3.3.1.1	Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes	42
3.3.1.2	Intensitätsabhängigkeit der Konzentration photoanregbarer Ladungsträger	43
3.3.2	Sénarmont-Kompensation	44
3.3.2.1	Zeitaufgelöste Messungen bei Raumtemperatur	44
3.3.2.2	Zeitaufgelöste Messungen bei erhöhten Temperaturen . . .	46
4	Absorptionsmessungen in Lithiumniobat-Kristallen	49
4.1	Experimentelle Methoden	49
4.1.1	Untersuchte Kristalle	49
4.1.2	Lineare Absorptionsspektroskopie	50
4.1.3	Lichtinduzierte Absorption mit Dauerstrichlicht	50
4.1.3.1	Der Messaufbau	50

4.1.3.2	Aufnahme und Auswertung der Signale	51
4.2	Ergebnisse	53
4.2.1	Lineare Absorptionsspektroskopie	53
4.2.2	Lichtinduzierte Absorption mit Dauerstrichlicht	53
4.3	Diskussion	55
4.3.1	Lineare Absorptionsspektroskopie	55
4.3.2	Lichtinduzierte Absorption mit Dauerstrichlicht	56
4.3.2.1	Zeitverlauf der lichtinduzierten Absorptionsänderungen . .	56
4.3.2.2	Amplituden der lichtinduzierten Absorptionsänderungen und ihre Intensitätsabhängigkeit	58
5	Notwendige Modifikationen des Zwei-Zentren-Modells	61
5.1	Einführung einer zusätzlichen Quelle für photoanregbare Elektronen	61
5.2	Ratengleichungen und ihre allgemeine Lösung	62
5.3	Der experimentell relevante Spezialfall	65
5.4	Vergleich der Modellvorhersagen mit den holographisch und per Sénarmont-Kompensation ermittelten Daten	67
5.5	Vergleich der Modellvorhersagen mit den Absorptionsdaten	68
5.6	Implikationen des modifizierten Zwei-Zentren-Modells für die Beseitigung des Optischen Schadens	70
5.7	Folgeuntersuchungen	71
6	Zusammenfassung	73
	Literaturverzeichnis	75
	Danksagung	85

KAPITEL 1

EINLEITUNG

Optik ist eine der Schlüsseltechnologien des 21. Jahrhunderts: Auf Optik und Laserlicht basierende Technologien sind aus unserer heutigen Welt nicht mehr wegzudenken. Von Telekommunikations- und Unterhaltungselektronik über medizinische Anwendungen bis hin zur Erforschung des Universums – ohne einen hohen Grad an Kontrolle über optisch kohärente Strahlung wären viele dieser Entwicklungen nicht denkbar. Ein Beispiel für die erfolgreiche Anwendung eines tiefgehenden Verständnisses optischer Prozesse wurde bereits ein Jahr nach der Erfindung des Lasers geliefert: An der Universität Michigan fokussierten Peter Franken und seine Mitarbeiter den Strahl eines Rubin-Lasers in einen Quarzkristall und konnten so zum ersten Mal die optische Frequenzverdopplung experimentell nachweisen [1]. Der verhältnismäßig einfache Ausgang dieses Experiments setzte vor allem zwei Dinge voraus: Das Vorhandensein der nötigen optischen Technologie und die Auswahl eines geeigneten, optisch-nichtlinearen Materials. Oftmals stellt sich auch heute noch das prinzipiell gleiche Problem: Für viele Anwendungen sind Materialien mit im Idealfall maßgeschneiderten optischen Eigenschaften nötig.

Grundsätzlich erlaubt uns die nichtlineare Optik, ausgehend von leistungsstarken Festkörper- oder Halbleiterlasern, die im nahinfraroten Spektralbereich emittieren, mittels Frequenzkonversion den gesamten sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich abzudecken. Lithiumniobat hat sich als eines der wichtigsten optischen Materialien etabliert. Neben einem sehr großen Transparenzbereich weist dieses Material relativ hohe nichtlinear-optische Koeffizienten auf, außerdem ist es – da es bereits seit vielen Jahren für elektro-optische Modulatoren und Oberflächenwellenfilter eingesetzt wird – zuverlässig in hoher Qualität und Reinheit erhältlich. Für den Einsatz in der nichtlinearen Optik ist vor allem die Möglichkeit der ferroelektrischen Domänenstrukturierung relevant [2]: Mittels geeigneter Manipulation des Materials kann in Lithiumniobat die Phasenanpassung für Frequenzumwandlung in theoretisch nahezu unbegrenzter Flexibilität erreicht werden. Allerdings führt hier der sogenannte Optische Schaden zu Problemen.

Optischer Schaden in Lithiumniobat basiert auf dem photorefraktiven Effekt [3]. Dieser beruht auf der optischen Anregung von Ladungsträgern aus extrinsischen oder intrinsi-

schen Störstellen. Durch den sogenannten volumenphotovoltaischen Effekt werden diese räumlich umverteilt. Die resultierenden Ladungsverteilungen erzeugen hohe elektrische Raumladungsfelder, welche über den elektro-optischen Effekt den Brechungsindex des Materials ändern. Die Konzentration mit Licht anregbarer Ladungsträger und das volumenphotovoltaische Feld, welches die Stärke des gleichnamigen Effekts charakterisiert, sind in diesem Zusammenhang sehr wichtige Größen. Vor allem in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts bescherte der photorefraktive Effekt LiNbO_3 eine Periode sehr großer Popularität, als man nämlich hoffte, mittels lichtinduzierter Brechungsindexänderungen dreidimensionale Volumendatenspeicher in Lithiumniobat realisieren zu können [4, 5].

Heutzutage richtet sich das Hauptaugenmerk der Forschung mehr und mehr darauf, die Einsatzmöglichkeiten von Lithiumniobat für die nichtlineare Optik zu vergrößern. Für diesen Zweck muss der Optische Schaden möglichst vollkommen eliminiert werden. Die Dotierung von Lithiumniobat mit Magnesium bietet hier eine Möglichkeit [6]. Allerdings hat diese Methode Einfluss auf die Eigenschaften des Materials bezüglich der Domänenstrukturierung, was für den flexiblen Einsatz in der nichtlinearen Optik ein Nachteil ist. Ideal wäre es, nominell undotiertes Lithiumniobat ohne Optischen Schaden verwenden zu können. Um dies zu erreichen, wurden in den vergangenen Jahren zwei Verfahren entwickelt, um die Kristalle von mit Licht anregbaren Ladungsträgern zu reinigen: Die thermoelektrische Oxidation und die Optische Reinigung [7, 8]. Doch beide Verfahren konnten bisher nicht mit dem erhofften Erfolg auf undotierte Lithiumniobatkristalle angewendet werden. Die Vermutung liegt nahe, dass das Bild des lichtinduzierten Ladungstransports, auf dem beide Reinigungsverfahren basieren, nicht vollständig ist. Das Verständnis der Ladungstransportprozesse in diesem wichtigen Material zu erweitern und zu vertiefen, ist die Hauptmotivation dieser Arbeit.

Zunächst soll die tatsächliche Konzentration an mit Licht anregbaren Ladungsträgern bestimmt werden. Hierzu wird die Untersuchung photorefraktiver Transmissionsgitter in Lithiumniobat unter Ausnutzung von Raumladungsbegrenzung eingesetzt. Gleichzeitig erlauben diese Messungen eine Bestimmung des volumenphotovoltaischen Feldes.

Messungen mit Hilfe des Sénarmont-Verfahrens ermöglichen eine weitere, unabhängige Untersuchung des volumenphotovoltaischen Feldes und machen weitere photorefraktive Parameter experimentell zugänglich. Messungen bei erhöhten Temperaturen helfen, die beim Ladungstransport dominierenden Defekte zu identifizieren.

Beim Entstehen des Optischen Schadens werden Elektronen mit Licht angeregt und räumlich umverteilt. Währenddessen können sie verschiedene Zentren bevölkern, deren Energieniveaus innerhalb der Bandlücke von Lithiumniobat liegen. Messungen lichtinduzierter Absorptionsänderungen, die bei verschiedenen Tastwellenlängen stattfinden, ermöglichen Einblicke in diesen Prozess. Die Ergebnisse dieser Messungen erlauben das Aufstellen eines modifizierten Zwei-Zentren-Modells, welches das bisherige Bild des lichtinduzierten Ladungstransports um eine vorher unentdeckte Quelle für Ladungsträger erweitert.

KAPITEL 2

GRUNDLAGEN

2.1 Lithiumniobat-Kristalle

Lithiumniobat (LiNbO_3) ist ein künstlich hergestelltes kristallines Material, dessen Kristallstruktur der Punktgruppe $3m$ zuzuordnen ist. Eine schematische Darstellung des Kristallgitters von Lithiumniobat ist in Abb. 2.1 dargestellt. Hier ist ein Schnitt entlang der kristallographischen c -Achse gezeigt. Im gesamten Verlauf dieser Arbeit wird stets ein Koordinatensystem verwendet, dessen z -Achse parallel zur c -Achse von Lithiumniobat liegt. Die nicht-zentrosymmetrische Kristallstruktur beeinflusst in vielfältiger Weise die physikalischen Eigenschaften von Lithiumniobat-Kristallen. So sind diese uniaxial doppelbrechend, sowie piezo-, ferro- und pyroelektrisch bei Raumtemperatur mit einer Curie-Temperatur von $T_C = 1165 \text{ °C}$ [9].

Hergestellt werden Lithiumniobatkristalle vor allem mittels des Czochralski-Verfahrens. Um möglichst homogene Qualität zu erreichen, müssen die Kristalle aus einer Schmelze gezogen werden, die sich zu 48.4 % aus LiO_2 und zu 51.6 % aus Nb_2O_3 zusammensetzt, da so die Kristalle die Zusammensetzung der Schmelze übernehmen. Man spricht dann von „kongruent schmelzenden“ Kristallen. Auf diese Weise hergestelltes LiNbO_3 weist allerdings im Vergleich zur stöchiometrischen Verbindung ein Lithiumdefizit von 5.8 % auf [10]. Der so entstehende Mangel an positiven Ladungen wird durch das Besetzen von Lithium-Fehlstellen durch Niobatome kompensiert. Da Lithium im Kristall einfach positiv geladen ist und Niob fünffach, sind 20 % der Lithiumfehlstellen durch Niobatome besetzt [10–12]. So entsteht eine große Anzahl intrinsischer Defekte, die man als Antisite-Defekte (Nb_{Li}) bezeichnet. Sie spielen für den lichtinduzierten Ladungstransport in LiNbO_3 eine wichtige Rolle [10, 13–16]. Darüber hinaus existieren Methoden, um LiNbO_3 mit nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung herzustellen: Beim sogenannten „Vapor Transport Equilibration“ (VTE) wird das Lithiumdefizit nachträglich mit Hilfe eines Gasphasenprozesses ausgeglichen [17]. Auch durch modifizierte Herstellungsverfahren kann ein stark verringertes Lithiumdefizit erreicht werden [18–20].

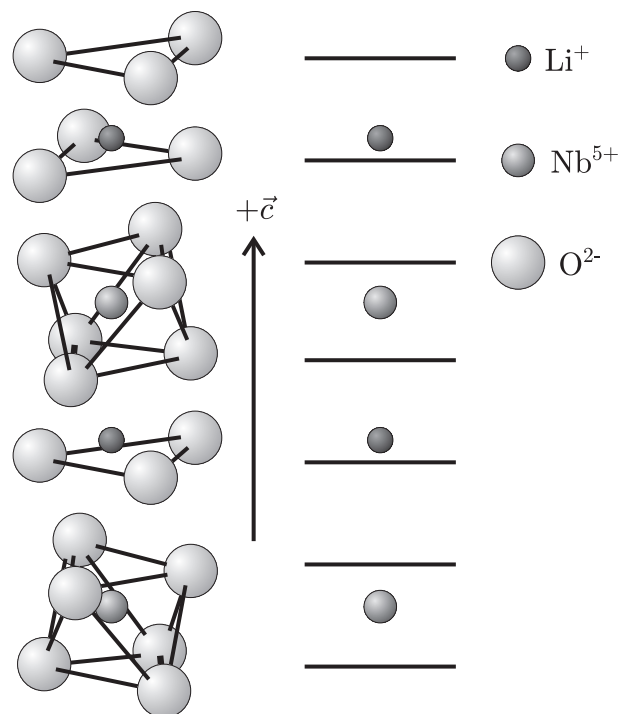


Abbildung 2.1: Kristallstruktur von Lithiumniobat in der ferroelektrischen Phase. Gezeigt ist ein Schnitt entlang der kristallographischen c -Achse. Wie im Text ebenfalls erwähnt, wird in der vorliegenden Arbeit immer ein Koordinatensystem verwendet, dessen z -Achse parallel zur c -Achse liegt. Zu beachten ist die – hier bewusst übertrieben dargestellte – nicht-symmetrische Position der Lithium- (Li) und Niobionen (Nb) relativ zu den Sauerstoffebenen. Diese Verschiebung resultiert in einem effektiven Dipolmoment des Kristalls. Das Fehlen eines Inversionszentrums der Kristallstruktur bestimmt viele der physikalischen Eigenschaften des Materials, wie zum Beispiel die optische Nichtlinearität und das Auftreten des volumenphotovoltaischen Effektes.

Ein weiterer Aspekt bei der Herstellung von LiNbO_3 ist die Verunreinigung der Kristalle mit Übergangsmetallen. Jede Apparatur zur Herstellung von Kristallen enthält Metallkomponenten, die die Schmelze kontaminieren können. Kleinste Verunreinigungen der Kristalle mit zum Beispiel Eisen (Fe) oder Chrom (Cr) im ppm- und sub-ppm-Bereich sind somit nicht zu vermeiden [21]. Solche Verunreinigungen führen zur Absorption von Licht und dienen als Quellen für Ladungsträger, die mit Licht angeregt werden können. Beides kann die Verwendbarkeit von Lithiumniobat-Kristallen vor allem bei Anwendungen mit hohen Beleuchtungsintensitäten stark einschränken.

2.2 Der photorefraktive Effekt in Lithiumniobat-Kristallen

Der photorefraktive Effekt ist eine der am längsten bekannten [3] und gleichzeitig eine der wichtigsten Eigenschaften von LiNbO_3 . Grundsätzlich versteht man unter dem photorefraktiven Effekt das Phänomen, dass sich der Brechungsindex durch Beleuchtung ändern lässt. Dem zu Grunde liegt die Tatsache, dass in Lithiumniobat bei Beleuchtung zuvor an Störstellen gebundene Ladungsträger ins Leitungsband angeregt und räumlich umverteilt werden können. So entstehen Raumladungsfelder, die wegen der sehr geringen Leitfähigkeit des Materials mit bis zu 100 kV/cm sehr hohe Werte erreichen können. Über den elektro-optischen Effekt modulieren diese Felder dann den Brechungsindex des Materials [22].

Zum einen eröffnet die Kenntnis dieses Effekts ein ganzes Feld möglicher Anwendungen von sowohl wissenschaftlicher als auch technischer Relevanz. Beispiele sind hochselektive holographische Filter [23], Phasenkonjugation [24, 25] und optische Datenspeicher mit sehr hoher Speicherdichte [4, 5]. Zum anderen führt der photorefraktive Effekt allerdings zu Herausforderungen beim Einsatz von Lithiumniobat-Kristallen in nichtlinear-optischen Anwendungen, bei denen hohe Lichtintensitäten benötigt werden. Hier führen ungewollte und unkontrollierbare Brechungsindexänderungen zu Verzerrungen des Intensitäts- und Phasenprofils [3], was für effiziente nichtlineare Prozesse sehr kritisch sein kann. Dieser Effekt wird als „Optischer Schaden“ bezeichnet (siehe Abschn. 2.2.5).

Bei der Beschreibung des lichtinduzierten Ladungstransportes in LiNbO_3 können verschiedene Störstellen als Quellen für photoanregbare Ladungsträger betrachtet werden. Auch verschiedene Anregungs- und Rekombinationskanäle zwischen den Zentren kommen in Frage. Im Folgenden soll zunächst das einfachste dieser Modelle – das „Ein-Zentren-Modell“ – betrachtet werden, um die grundlegenden Zusammenhänge zu verdeutlichen. Anschließend wird das im Rahmen dieser Arbeit wichtige Phänomen der Raumladungsbegrenzung erklärt, sowie das vor allem für kongruent schmelzende Lithiumniobat-Kristalle relevante „Zwei-Zentren-Modell“ erläutert.

2.2.1 Das Ein-Zentren-Modell – Photorefraktive Zentren

Um lichtinduzierten Ladungstransport in Lithiumniobat-Kristallen zu beschreiben, betrachtet man ein einfaches Bandschema mit Valenz- und Leitungsband und zusätzlichen Energiezuständen innerhalb der Bandlücke, wie es in Abb. 2.2 gezeigt ist. Diese Energieniveaus kommen entweder durch gezielte Dotierung oder durch unbeabsichtigte Verunreinigung des Materials bei der Herstellung zu Stande, und agieren als Spender und Fänger von Elektronen. Das prominenteste Beispiel für derartige extrinsische Störstellen ist Eisen (Fe). Allerdings treten beim heutigen Reinheitsgrad von undotiertem Lithiumniobat auch andere Übergangsmetalle wie Kupfer (Cu) oder Chrom (Cr) in nahezu vergleichbaren Konzentrationen wie Eisen auf [21]. In den folgenden Betrachtungen ist Eisen als stellvertretend für alle extrinsischen Verunreinigungen durch Übergangsmetalle in LiNbO_3 zu verstehen.

Eisen existiert in LiNbO_3 in den Valenzzuständen Fe^{2+} und Fe^{3+} . Bei geeigneter Beleuchtung wird ein Elektron von einer Fe^{2+} -Störstelle ins Leitungsband angeregt. Das Maximum des Absorptionswirkungsquerschnitts von Fe^{2+} in LiNbO_3 liegt bei etwa 477 nm, allerdings ist die Absorption spektral so breit, dass auch längerwelliges Licht zu einer signifikanten Umverteilung von Elektronen führen kann. Verschiedene Ladungsantriebe (siehe Abschn. 2.2.2) führen zu einer räumlichen Umverteilung des nun beweglichen Ladungsträgers, bevor dieser an einer anderen Stelle im Kristall mit einem Fe^{3+} -Zentrum rekombiniert. Die Kristallstruktur von LiNbO_3 führt zu einer räumlich anisotropen Anregung der Ladungsträger, so dass der Ladungstransport bevorzugt entlang der optischen

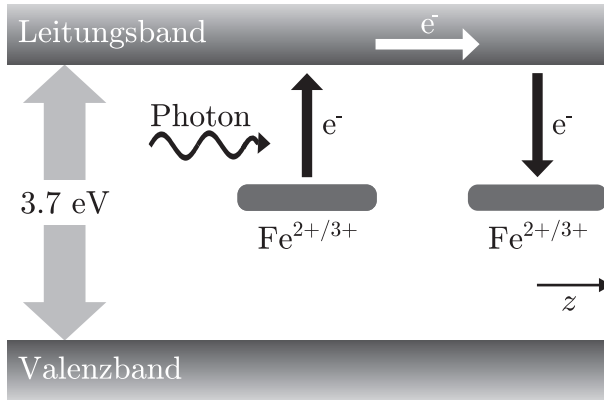


Abbildung 2.2: Bandschema zur Erläuterung des Ein-Zentren-Modells des lichtinduzierten Ladungstransports in LiNbO_3 . Durch Anregung mit sichtbarem Licht und anschließende Bewegung entlang der z -Achse werden Elektronen zwischen den extrinsischen Eisenstörstellen umverteilt.

c -Achse des Kristalls stattfindet. Das Ein-Zentren-Modell ist vor allem für dotierte Kristalle relevant und in diesem Zusammenhang intensiv studiert worden [26–28].

Mit Hilfe der in [26] vorgestellten Daten kann der Absorptionswirkungsquerschnitt des Fe^{2+} für Licht der Wellenlänge 500 nm mit etwa $S_1^{500\text{ nm}} = 5 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ angegeben werden. Ein moderat mit Eisen dotierter Kristall mit beispielsweise 0.05 Gewichtsprozent (wt%) Eisenoxid (Fe_2O_3) in der Schmelze weist eine Gesamteisenkonzentration von etwa $1.75 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ auf. Für einen typischen Oxidationsgrad von $c_{\text{Fe}^{2+}}/c_{\text{Fe}^{3+}} \approx 10\%$ entspricht dies einem Absorptionskoeffizienten von $\alpha^{477} \approx 8.8 \text{ cm}^{-1}$. Ein Wert dieser Größenordnung ist mittels herkömmlicher Absorptionsspektroskopie problemlos messbar, weshalb sich diese Methode exzellent für die Charakterisierung dotierter Kristalle eignet. Solange die verwendeten Beleuchtungsintensitäten nicht zu hoch sind ($I \lesssim 100 \text{ W/cm}^2$), kann der Ladungstransport in diesen Kristallen vollständig im Rahmen des Ein-Zentren-Modells unter Berücksichtigung der in den folgenden zwei Abschnitten beschriebenen Mechanismen beschrieben werden.

Für undotierte Kristalle ist die vom Eisen stammende Absorption in der Regel zu klein, um sie mit Standardverfahren messen zu können, daher ist die Konzentration von Restverunreinigungen oftmals nur sehr ungenau bestimmt. Heutzutage sind kommerziell erhältliche Lithiumniobat-Kristalle typischerweise mit nicht mehr als etwa 1–2 ppm Eisen (gewichtsbezogen) verunreinigt [21], was einer Volumenkonzentration von $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ entspricht. In diesem Fall tragen weitere Störstellen, die von intrinsischen Defekten herrühren, mit zum Ladungstransport bei, wodurch eine Erweiterung des Ein-Zentren-Modells notwendig wird.

2.2.2 Ladungsantriebe

Im vorherigen Abschnitt wurde im Rahmen des Ein-Zentren-Modells vor allem dargelegt, welche Quellen es für Ladungsträger beim lichtinduzierten Ladungstransport gibt. In diesem Abschnitt soll nun erläutert werden, auf welche Weise die angeregten Ladungsträger zu einer räumlichen Bewegung angetrieben werden. Die Beleuchtungskonfigurationen, die

bei den Experimenten im Rahmen dieser Arbeit verwendet werden, sind fast ausschließlich so gewählt, dass nur die z -Richtung des Kristalls für den Ladungstransport relevant ist. Daher werden im Folgenden nur die z -Komponenten vektorieller Größen betrachtet.

In LiNbO_3 tragen drei Mechanismen zum Ladungstransport bei. In den meisten Fällen ist der volumenphotovoltaische Effekt der Dominierende. Dieser Effekt beruht auf der zunächst rein phänomenologischen Beobachtung, dass homogene Beleuchtung eines Lithiumniobat-Kristalls mit sichtbarem Licht zu einem Strom in Richtung der z -Achse führt. Diesen kann man messen, indem man die $\pm z$ -Flächen des Kristalls kurzschließt [29–31]. Bis heute gibt es keine geschlossene mikroskopische oder quantenmechanische Beschreibung des Effekts. Allerdings ist es instruktiv, den volumenphotovoltaischen Effekt als Resultat der Wechselwirkung zwischen Störstellen und dem sie umgebenden Kristallgitter mit dessen Symmetrieeigenschaften zu sehen: Für ein durch Absorption eines Photons angeregtes Elektron ist die Wahrscheinlichkeit, einen Impuls entlang der $+z$ -Richtung zu erhalten, größer als für alle anderen Richtungen. Auf diese Weise entsteht ein Nettostrom in z -Richtung, der sich durch die folgende phänomenologische Relation charakterisieren lässt:

$$j_{\text{phv}} = \beta I . \quad (2.1)$$

Die durch Beleuchtung erzeugte volumenphotovoltaische Stromdichte j_{phv} ist proportional zur Lichtintensität I . Hierbei ist β im Allgemeinen ein Eintrag des photovoltaischen Tensors dritter Stufe. Für die Betrachtungen hier ist es ausreichend, unter β eine skalare Größe zu verstehen. Für nominell undotierte Kristalle, wie sie in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, ist die Annahme gerechtfertigt, dass der größte Teil der Störstellen nicht mit Elektronen besetzt ist. In diesem Fall hängt β von der Wellenlänge λ des verwendeten Lichts, sowie von der Konzentration N der in Störstellen gebundenen, verfügbaren Elektronen und den Eigenschaften der angeregten Störstellen ab:

$$\beta = \frac{e S_1^\lambda l_{\text{phv}} N}{\hbar \omega} . \quad (2.2)$$

Hier ist e die Elementarladung, S_1^λ der Wirkungsquerschnitt für die Anregung eines Elektrons aus einer Störstelle bei der verwendeten Wellenlänge λ , $\hbar \omega$ ist die Energie des entsprechenden Photons und l_{phv} ist die sogenannte volumenphotovoltaische Transportlänge, die im Wesentlichen die Stärke des volumenphotovoltaischen Effekts beschreibt. Typische Werte für l_{phv} sind $0.5 - 1 \text{ \AA}$. Die Tatsache, dass die Transportlänge deutlich kleiner ist, als der mittlere Abstand zweier Eisenstörstellen bei realistischen Dotierungsgraden, erklärt sich dadurch, dass die Quanteneffizienz der Photoanregung mit in l_{phv} eingeht.

Ein weiterer Mechanismus, der zum Ladungstransport beiträgt, ist die Bewegung von Elektronen im Leitungsband auf Grund elektrischer Felder. Hier kann es sich sowohl um extern angelegte Felder, als auch um interne Raumladungsfelder handeln. Der zugehörige Beitrag zur Stromdichte ist ein rein ohmscher Driftstrom:

$$j_{\text{drift}} = \sigma E . \quad (2.3)$$

Die Leitfähigkeit σ setzt sich aus der Dunkelleitfähigkeit σ_{dark} und der Photoleitfähigkeit σ_{photo} zusammen. Bei Raumtemperatur kann die Dunkelleitfähigkeit vollständig vernachlässigt werden. Der elektronische Anteil von σ_{dark} wird erst bei Temperaturen oberhalb von 200 °C signifikant [32], während thermisch aktivierte Ionen bei moderaten Temperaturen unterhalb von 200 °C die Dunkelleitfähigkeit dominieren [24].

Die Photoleitfähigkeit hängt im Allgemeinen von der Konzentration N_e freier Elektronen im Leitungsband und deren Beweglichkeit μ_e ab: $\sigma_{\text{photo}} = e\mu_e N_e$. Zusätzlich lässt sich N_e schreiben als $N_e = (NS_1^\lambda I / \hbar\omega)\tau_e$, wobei τ_e die Lebensdauer eines Elektrons im Leitungsband ist. Im Rahmen des Ein-Zentren-Modell ist diese proportional zur inversen Konzentration unbesetzter Störstellen N° : $\tau_e \propto 1/N^\circ$. Für die Photoleitfähigkeit erhält man die Beziehung [33]:

$$\sigma_{\text{photo}} = \frac{e\mu_e\tau_e S_1^\lambda N I}{\hbar\omega} . \quad (2.4)$$

Sie ist also proportional zur Lichtintensität I und – unter Berücksichtigung der oben erwähnten Abhängigkeit $\tau_e \propto 1/N^\circ$ – zum Verhältnis N/N° . Das in Gl. (2.4) auftretende Produkt aus Beweglichkeit μ_e und Lebensdauer τ_e von Elektronen im Leitungsband ist ein sehr wichtiger Parameter für den Ladungstransport und den photorefraktiven Effekt. Lithiumniobat gehört neben Lithiumtantalat zu den wenigen Materialien mit einem ungewöhnlich kleinen $\mu_e\tau_e$ -Produkt [34], wodurch das Speichern vergleichsweise hoher Raumladungsfelder möglich wird (siehe dazu auch Abschn. 2.2.3).

Der dritte Beitrag zum gesamten lichtinduzierten Strom ist der Diffusionsstrom. Dieser rührt von einem Gradienten der Dichte N_e der Elektronen im Leitungsband bei inhomogener Beleuchtung her. Der Einfachheit halber betrachten wir hier nur die z -Komponente $\partial_z N_e$ des Gradienten. In diesem Fall kann die Diffusionsstromdichte geschrieben werden als:

$$j_{\text{diff}} = k_B T \mu_e \partial_z N_e . \quad (2.5)$$

Dabei wird mit k_B die Boltzmannkonstante bezeichnet.

Die gesamte Stromdichte ist die Summe der drei oben beschriebenen Beiträge:

$$j_{\text{total}} = j_{\text{phv}} + j_{\text{drift}} + j_{\text{diff}} . \quad (2.6)$$

Für alle in dieser Arbeit betrachteten Konfigurationen ist der Beitrag der Diffusion im Vergleich mit dem volumenphotovoltaischen Strom und dem Driftstrom klein.

2.2.3 Raumladungsfelder und Raumladungsbegrenzung

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Mechanismen des Ladungsantriebes sind dafür verantwortlich, dass in LiNbO_3 bei inhomogener Beleuchtung Ladungsträger umverteilt werden. Dadurch entstehen räumlich inhomogene Ladungsverteilungen, die

wiederum Ursache für Raumladungsfelder sind. Durch den linearen elektro-optischen Effekt ändern diese Felder den Brechungsindex des Materials. Aus Gründen der Übersicht werden im Folgenden die grundlegenden Zusammenhänge, die bei der Entstehung von Raumladungsfeldern in LiNbO_3 eine Rolle spielen, im Rahmen des Ein-Zentren-Modells diskutiert. Besonderheiten des Zwei-Zentren-Modells, das für viele Experimente der vorliegenden Arbeit wichtig ist, werden im Anschluss in Abschn. 2.2.4 diskutiert.

Wir betrachten ein Ein-Zentren-System gemäß Abb. 2.2. Mit N wird die Anzahl der besetzten Zentren bezeichnet, mit S_1^λ ihr Absorptionsquerschnitt, und N^0 ist der Anfangswert der Besetzungsdichte vor Beginn der Beleuchtung. Die besetzten Zentren werden durch Photoanregung entleert und durch Rekombination aus dem Leitungsband wieder gefüllt, was durch folgende Rategleichung zusammengefasst wird:

$$\frac{dN}{dt} = -\frac{S_1^\lambda I N}{\hbar\omega} + \frac{N_e}{\tau_e} . \quad (2.7)$$

Die zeitliche Änderung der Anzahl der besetzten Zentren ist die Ursache für das Entstehen des Gesamtstromes j_{total} . Mathematisch entspricht dies der Kontinuitätsgleichung

$$\partial_t N = \frac{1}{e} \partial_z j_{\text{total}} . \quad (2.8)$$

Die im Vergleich zum Anfangswert N^0 geänderte Konzentration an besetzten Zentren erzeugt gemäß der Poissongleichung ein elektrisches Feld – das Raumladungsfeld E_{SC} :

$$\partial_z E_{\text{SC}} = -\frac{e}{\epsilon_z \epsilon_0} (N - N^0) . \quad (2.9)$$

Hier muss mit ϵ_z die geeignete Komponente des dielektrischen Permittivitätstensors verwendet werden, ϵ_0 ist die Permittivität des Vakuums.

Die Gleichungen (2.7), (2.8) und (2.9) bilden die theoretische Grundlage zur Berechnung des lichtinduzierten Raumladungsfeldes E_{SC} . Allerdings hängt die Lösung des Problems davon ab, welche Beleuchtungskonfiguration betrachtet wird. Für den Fall eines ein-dimensionalen, periodischen Lichtmusters, wie es durch Interferenz zweier ebener Wellen entstehen kann, lässt sich eine analytische Lösung für das Raumladungsfeld finden [35, 36]. Dafür werden das beleuchtende Lichtmuster und das resultierende Raumladungsgitter im Material in ihre Fourierkomponenten zerlegt. Die Lösung für die erste Fourier-Ordnung des Raumladungsfeldes lautet dann:

$$E_{\text{SC}} = -m \frac{E_{\text{phv}} + iE_{\text{diff}}}{1 + E_{\text{diff}}/E_{\text{q}} - iE_{\text{phv}}/E_{\text{q}'}} . \quad (2.10)$$

In Gleichung (2.10) bezeichnet m den Modulationsgrad oder Kontrast des Interferenzmusters, E_{phv} das volumenphotovoltaische Feld und E_{diff} das Diffusionsfeld. Es sind E_{q} , bzw. $E_{\text{q}'}$ die sogenannten raumladungsbegrenzten Felder, welche eine Begrenzung durch die Anzahl der leeren, bzw. der gefüllten Zentren berücksichtigen. Das Raumladungsfeld

tritt in Gl. (2.10) als komplexe Größe auf, da es im Allgemeinen relativ zum erzeugenden Lichtmuster phasenverschoben sein kann. Es lohnt sich, die Felder im Einzelnen zu betrachten.

Das volumenphotovoltaische Feld ist definiert als das Verhältnis der volumenphotovoltaischen Stromdichte und der Photoleitfähigkeit:

$$E_{\text{phv}} = \frac{j_{\text{phv}}}{\sigma_{\text{photo}}} = \frac{\beta \hbar \omega}{e N \mu_e \tau_e S_1^\lambda}, \quad (2.11)$$

wobei die erste Gleichheit im Allgemeinen gilt und die zweite Relation nur im Rahmen des Ein-Zentren-Modells gültig ist. Berücksichtigt man die Definition von β (Gl. (2.2)) und die Tatsachen, dass $\tau_e \propto 1/N^\circ$ gilt, sieht man, dass das volumenphotovoltaische Feld proportional zur Konzentration der unbesetzten Zentren ist:

$$E_{\text{phv}} \propto N^\circ \quad (2.12)$$

Das Diffusionsfeld

$$E_{\text{diff}} = \frac{k_B T}{e} \frac{2\pi}{\Lambda} \quad (2.13)$$

hängt außer von der Temperatur T und Naturkonstanten ausschließlich von der Periodenlänge Λ des beleuchtenden Gitters ab.

Das fänger-, bzw. spenderlimitierte raumladungsbegrenzte Feld lässt sich schreiben als

$$E_q = \frac{e\Lambda}{2\pi\epsilon_z\epsilon_0} \left(\frac{1}{N} + \frac{1}{N^{\text{total}} - N} \right)^{-1}, \quad (2.14)$$

bzw.

$$E_{q'} = \frac{e\Lambda}{2\pi\epsilon_z\epsilon_0} N, \quad (2.15)$$

wobei N^{total} die Gesamtkonzentration an besetzten und unbesetzten Störstellen bezeichnet. Für den sehr häufig auftretenden Fall, dass nur ein kleiner Teil aller Störstellen mit Elektronen besetzt ist ($N/N^{\text{total}} \ll 1$), gilt $E_q \approx E_{q'}$. Diese Näherung führt nur dann zu signifikanten Fehlern, wenn der Oxidationszustand der verwendeten Kristalle gezielt, zum Beispiel durch chemische Reduktion [37], zu Gunsten der besetzten Zentren geändert wird. Die erwähnte Näherung wird im gesamten Verlauf der Arbeit verwendet.

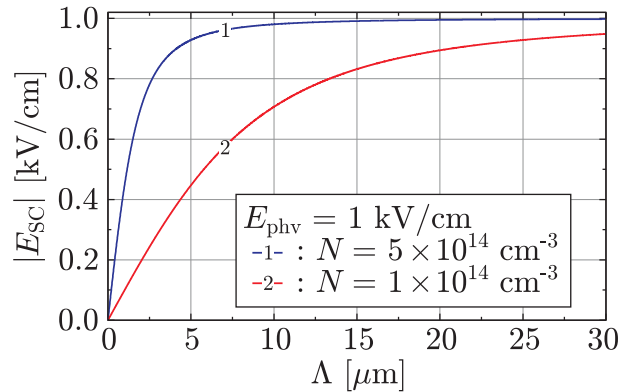
Der Effekt der Raumladungsbegrenzung spielt im Rahmen der vorliegenden Arbeit eine zentrale Rolle, weshalb er an dieser Stelle an Hand des Beispiels der Beleuchtung mit einem periodischen Interferenzmuster genauer betrachtet werden soll. Bereits bei schwacher Eisendotierung von LiNbO_3 stehen bei Periodenlängen oberhalb von etwa $1 \mu\text{m}$ ausreichend viele Elektronen zur Verfügung, um das maximal erreichbare Feld $E_{\text{SC}} \approx mE_{\text{phv}}$ zu erzeugen. In nominell undotierten Kristallen ist die Konzentration besetzter Störstellen sehr klein. In diesem Grenzfall können alle Elektronen, die sich anfänglich innerhalb

eines beleuchteten Streifens der Breite $\Lambda/2$ befinden, umverteilt werden, noch bevor der Sättigungswert E_{phv} erreicht ist. Der Aufbau des Feldes endet damit abrupt aus Mangel an Spendern. Analog ist der – für diese Arbeit nicht relevante – Fall zu sehen, bei dem alle anfänglich unbesetzten Zentren innerhalb eines unbeleuchteten Streifens besetzt werden, bevor E_{phv} erreicht wurde. Geht man zu größeren Periodenlängen über, wächst die Anzahl der pro Interferenzstreifen zur Verfügung stehenden Elektronen linear an, bis schließlich wieder ausreichend Ladungsträger vorhanden sind, um den Maximalwert des Raumladungsfeldes zu erreichen. Diese Überlegungen sind in Abb. 2.3 an Hand einer Beispielrechnung verdeutlicht. Die dem Graphen zu Grunde liegende Formel erhält man unter Vernachlässigung von Diffusion und Beachtung der Näherung $E_{\text{q}} \approx E_{\text{q}'}$ aus Gl. (2.10) als:

$$E_{\text{SC}} = -m \frac{E_{\text{phv}}}{1 - iE_{\text{phv}}/E_{\text{q}'}} . \quad (2.16)$$

Für die Abbildung wurde $E_{\text{phv}} = 1 \text{ kV/cm}$, $m = 1$ und $N = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, bzw. $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ gesetzt und der Absolutbetrag der komplexen Größe E_{SC} berechnet.

Abbildung 2.3: Berechnete Amplitude des Raumladungsfeldes $|E_{\text{SC}}|$ gemäß Gl. (2.16) als Funktion der Periodenlänge Λ des Lichtmusters für einen Lithiumniobat-Kristall mit $E_{\text{phv}} = 1 \text{ kV/cm}$ für zwei verschiedene Werte der Konzentration an besetzten Zentren. Zu beachten ist der lineare Anstieg bei kleinen Perioden und die Sättigung gegen E_{phv} außerhalb der Raumladungsbegrenzung.



Der zeitliche Aufbau der Feldamplitude bei Beleuchtung mit einem eindimensionalen Gitter wird durch eine Exponentialfunktion beschrieben:

$$E_{\text{SC}}(t) = E_{\text{phv}} [1 - \exp(-t/\tau_{\text{diel}})] . \quad (2.17)$$

Hier wird angenommen, dass keine Raumladungsbegrenzung vorherrscht und das volle volumenphotovoltaische Feld erzeugt werden kann. Die dielektrische Relaxationszeit τ_{diel} ist in diesem Fall durch die Photoleitfähigkeit bestimmt:

$$\tau_{\text{diel}} = \epsilon_z \epsilon_0 / \sigma_{\text{photo}} . \quad (2.18)$$

Viele der in diesem Abschnitt dargestellten Zusammenhänge können zumindest qualitativ auch auf den sehr häufig auftretenden Fall der Beleuchtung mit einem zweidimensionalen Lichtmuster – zum Beispiel mit einem Laserstrahl mit gaußischem Strahlprofil – übertragen werden. Dann muss die Periodenlänge des hier besprochenen Gitters durch die

charakteristische Ausdehnung des Lichtstrahls ersetzt werden. Typischerweise verwendet man den $1/e^2$ -Durchmesser des Intensitätsprofils. Der zeitliche Verlauf des Feldaufbaus wird dann allerdings nicht mehr durch Gl. (2.17) beschrieben, sondern verhält sich nicht-exponentiell [38].

Lithiumniobat-Kristalle sind insbesondere deswegen sehr interessant und geeignet für viele photonische Anwendungen, weil sich durch die Erzeugung sehr hoher Raumladungsfelder der Brechungsindex des Materials stark verändern lässt. Grund dafür ist der sogenannte lineare elektro-optische oder Pockels-Effekt [39], der eine Änderung des Brechungsindex für ordentlich oder außerordentlich polarisiertes Licht $\Delta n_{o,e}$ über einen Tensor dritter Stufe r_{ijk} mit dem angelegten elektrischen Feld $E = E_3$ verknüpft [33, 34]:

$$\Delta n_{o,e} = -\frac{1}{2}n_{o,e}^3 r_{113,333} E. \quad (2.19)$$

Hierbei sind $r_{113} \approx 10$ pm/V und $r_{333} = 32$ pm/V die relevante Komponenten des elektro-optischen Tensors von Lithiumniobat [9]. Die elektro-optischen Koeffizienten von LiNbO_3 sind groß im Vergleich zu denen anderer photorefraktiver Materialien. Diese Tatsache in Kombination mit dem ungewöhnlich kleinen $\mu_e \tau_e$ -Produkt, welches die Erzeugung sehr großer Raumladungsfelder zulässt, macht Lithiumniobat-Kristalle zu einem der wichtigsten photorefraktiven Materialien. Brechungsindexänderungen der Größenordnung 10^{-3} sind verhältnismäßig einfach zu erreichen und erlauben eine sehr hohe Kontrolle des optischen Verhaltens der Kristalle durch Licht.

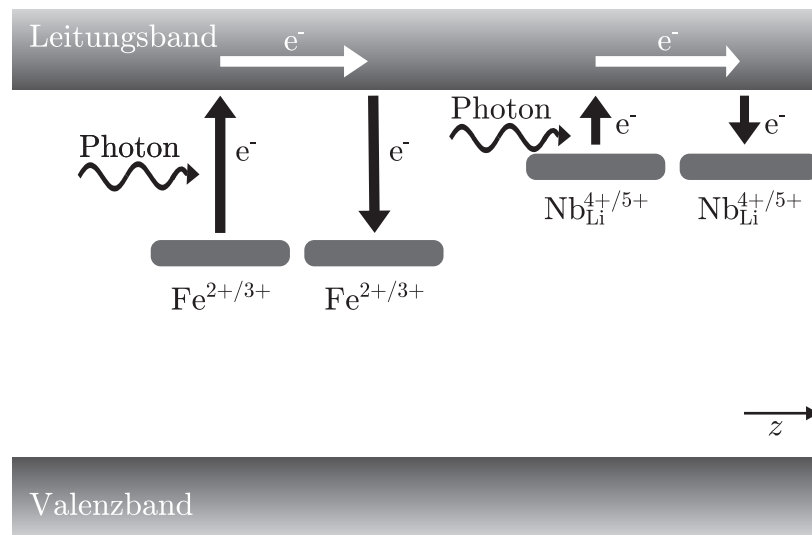
2.2.4 Das Zwei-Zentren-Modell

Das im Vorfeld beschriebene Ein-Zentren-Modell stößt an seine Grenzen, sobald Beleuchtungsintensitäten von mehr als 100 W/cm^2 verwendet werden. Die in Abschnitt 2.1 erwähnten intrinsischen Störstellen beginnen dann, zum lichtinduzierten Ladungstransport beizutragen. Ähnlich zu extrinsischen Störstellen wie Eisen, Kupfer oder Chrom, die in zwei Valenzzuständen in LiNbO_3 vorkommen, können auch die Antisite-Defekte Elektronen einfangen. Allerdings ist der zu Grunde liegende Mechanismus ein anderer: Durch den lokalen Ladungsüberschuss, der durch Besetzen eines Lithiumgitterplatzes durch ein Niobion entsteht, ist das Kristallgitter in der nahen Umgebung gestört. Ist nun ein Elektron in der Nähe einer solchen $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ -Störstelle anwesend, verändert dessen negative Ladung das Kristallgitter zusätzlich in solcher Weise, dass das Elektron an der Fehlstelle gebunden wird. Dieses Selbstfangen des Elektrons bezeichnet man als Bildung eines kleinen, gebundenen Polarons [40]. Polaronen weisen eine charakteristische optische Absorption auf, die der Dissoziation des Polarons durch das absorbierte Photon entspricht. Im speziellen Fall von LiNbO_3 liegt das Maximum der Absorption bei etwa 780 nm [40]. Im Gegensatz zu Störstellen, die durch Übergangsmetallionen gebildet werden, und deren Absorptionsmaxima typischerweise im grün-blauen Spektralbereich liegen, sind für die Anregung eines Elektrons aus einer intrinsischen Störstelle kleinere Photonenenergien ausreichend. Daher bezeichnet man die Antisite-Defekte oft als „flache Zentren“. Hier sollte allerdings

bemerkt werden, dass die spektrale Abhängigkeit des Absorptionswirkungsquerschnittes der Polaronen recht breit und auch im kürzerwelligen sichtbaren Bereich noch nicht verschwindend ist [41].

Wichtig für den lichtinduzierten Ladungstransport ist, dass auch die flachen Zentren, ebenso wie die extrinsischen Störstellen, einen volumenphotovoltaischen Effekt aufweisen [13, 42], also zur räumlichen Umverteilung von Elektronen beitragen können. Insgesamt wird dies durch ein sogenanntes Zwei-Zentren-Modell beschrieben. Ein typisches Bandschema ist in Abb. 2.4 gezeigt. Kleine gebundene Polaronen sind bei Raumtempe-

Abbildung 2.4: Banddiagramm zum Zwei-Zentren-Modell des lichtinduzierten Ladungstransports. Die intrinsischen Störstellen Nb_{Li} bilden zusätzliche, energetisch flache Zentren. Sie liegen näher am Leitungsband, können also durch Photonen geringerer Energie ionisiert werden.



ratur nicht stabil, sie zerfallen nach einer gewissen Lebensdauer, die im Millisekundenbereich liegt [43]. Dennoch liefern sie einen signifikanten Beitrag zum lichtinduzierten Ladungstransport, was nicht zuletzt ihrer großen Anzahldichte von der Größenordnung 10^{20} cm^{-3} [10] geschuldet ist. Allgemein wird angenommen, dass die flachen Zentren erst bei ausreichend großen Lichtintensitäten von deutlich über 100 W/cm^2 zum Ladungstransport beitragen [13, 15]. Dem liegt die anschauliche Vorstellung zu Grunde, dass die Bildungsrate der Polaronen ihre thermische Zerfallsrate übersteigen muss. Allerdings gibt es experimentelle Hinweise, von denen einige auch im Rahmen dieser Arbeit dargelegt werden, die vermuten lassen, dass Antisite-Defekt auch im Bereich kleiner Intensitäten schon zum Ladungstransport beitragen [44].

Verschiedene theoretische Studien des Ladungstransports [13, 15, 16] im Rahmen des Zwei-Zentren-Modells unterscheiden sich vor allem darin, welche Anregungs- und Rekombinationskanäle zwischen den beteiligten Energieniveaus betrachtet werden. Entsprechend ändert sich das System aus Ratengleichungen, die die Umverteilung der Ladungsträger beschreiben. Darauf soll an dieser Stelle im Einzelnen nicht eingegangen werden, stattdessen wird in Kap. 5 eine Fassung des Zwei-Zentren-Modells vorgestellt, die alle bisher bekannten experimentellen Befunde berücksichtigt. Dennoch sollen an dieser Stelle Implikationen der Beteiligung der flachen Zentren am Ladungstransport erwähnt werden, die

unabhängig von den Details der verschiedenen Modelle sind.

Ein wichtiger Aspekt ist der Einfluss der flachen Zentren auf die Photoleitfähigkeit σ_{photo} . Nach Gl. (2.4) wächst aus der Sicht des Ein-Zentren-Modells die Photoleitfähigkeit linear mit der Beleuchtungsstärke I . Bei Beteiligung der flachen Zentren erhöht sich mit steigender Anzahl der ins Leitungsband angeregten Elektronen allerdings auch die Rate der Rekombination mit den $\text{Nb}_{\text{Li}}^{5+}$ -Störstellen. Auch wenn die rekombinierten Elektronen relativ schnell wieder ins Leitungsband angeregt werden, wird durch die Rekombination effektiv die Beweglichkeit der Elektronen im Leitungsband herabgesetzt, so dass die Photoleitfähigkeit schwächer als linear mit der Intensität anwächst [13, 15, 28].

Die zweite sehr wichtige Implikation des Zwei-Zentren-Modells auf den Ladungstransport bezieht sich auf die Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Stromes j_{phv} . Diese wird vom Ein-Zentren-Modell gemäß Gl. (2.1) als linear vorhergesagt. Allerdings wird experimentell eine superlineare Intensitätsabhängigkeit von j_{phv} beobachtet [45–47]. Dies kann durch ein Zwei-Zentren-Modell erklärt werden, wenn man annimmt, dass die volumenphotovoltaische Transportlänge für die Anregung eines Elektrons aus einem flachen Zentrum größer ist, als im Fall der Anregung aus einer extrinsischen Störstelle [13].

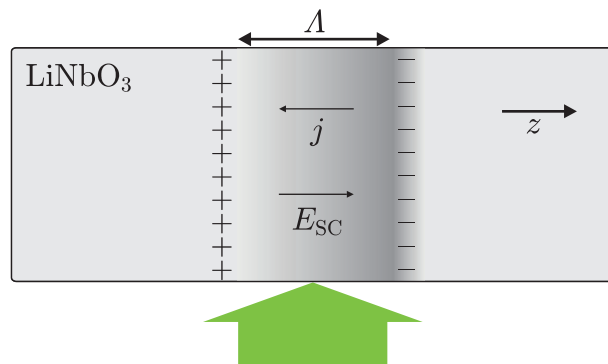
In diesem Zusammenhang muss auch darauf hingewiesen werden, dass die beiden genannten Effekte zu einer Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes E_{phv} führen, dass sich gemäß Gl. (2.11) als Verhältnis von j_{phv} und σ_{photo} schreiben lässt. Im Ein-Zentren-Modell ist das volumenphotovoltaische Feld intensitätsunabhängig. Es gibt zahlreiche experimentelle Arbeiten, die ein Anwachsen von E_{phv} mit steigender Intensität bestätigen [7, 13, 44, 48].

2.2.5 Optischer Schaden in Lithiumniobat-Kristallen

Am Anfang dieses Kapitels wurden die zahlreichen Anwendungen des photorefraktiven Effekts in Lithiumniobat-Kristallen herausgestellt. Historisch gesehen wurde Photorefraktion allerdings als ein störender Effekt entdeckt, der sich in der Deformierung des Intensitätsprofils eines Laserstrahls beim Durchgang durch einen Lithiumniobat-Kristall äußert [3]. Durch genauere Analyse dieser Strahlauffächerung und den zu Grunde liegenden Mechanismen wurde klar, wie groß das Potenzial lichtinduzierter Raumladungsfelder für technologische Anwendungen ist [49]. Heutzutage, da das Hauptinteresse der Forschung von den photorefraktiven Eigenschaften von LiNbO_3 abrückt und sich eher den nichtlinear-optischen Eigenschaften zuwendet, wird der ursprünglich beobachtete Effekt wieder wichtig, da dieser nämlich den Einsatz von Lithiumniobat-Kristallen bei hohen Lichtintensitäten stark einschränken kann.

Die räumliche Verzerrung eines Lichtstrahls beim Durchgang durch einen Lithiumniobat-Kristall bezeichnet man als Optischen Schaden. Der Effekt lässt sich qualitativ vollständig mit den im Vorfeld diskutierten Mechanismen des Aufbaus lichtindu-

Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der Ladungstrennung unter Beleuchtung, die zum sogenannten Optischen Schaden führt. Die räumlich getrennten Ladungen erzeugen ein Raumladungsfeld über dem beleuchteten Bereich. Die damit einhergehende Brechungsindexänderung wirkt als photorefraktive Linse und stört sowohl das Intensitäts- als auch das Phasenprofil des Lichtstrahls.



zierter Raumladungsfelder verstehen. In Abb. 2.5 ist schematisch die inhomogene Beleuchtung eines Lithiumniobat-Kristalls mit einem grünen Laserstrahl der transversalen Ausdehnung Λ dargestellt. Die Beleuchtung erzeugt einen volumenphotovoltaischen Strom j_{phv} , der Elektronen aus dem beleuchteten Bereich heraus in die $+z$ -Richtung treibt. In den dunklen Bereichen werden die Elektronen von unbesetzten Störstellen eingefangen, so dass insgesamt ein Raumladungsfeld entsteht, das sich über den beleuchteten Bereich erstreckt. Gemäß Gl. (2.19) ändert sich dadurch der Brechungsindex in dem vom Laserstrahl beleuchteten Teil des Kristalls. Der Strahl erzeugt auf diese Weise eine photorefraktive Linse, die wiederum zur Verzerrung des Intensitätsprofils des Strahles führt. Dieser Vorgang ist anschaulich noch einmal in Abb. 2.6 an Hand zweier Aufnahmen des Strahlprofils vor und nach dem Eintreten des optischen Schadens dargestellt. Die Auffächerung führt

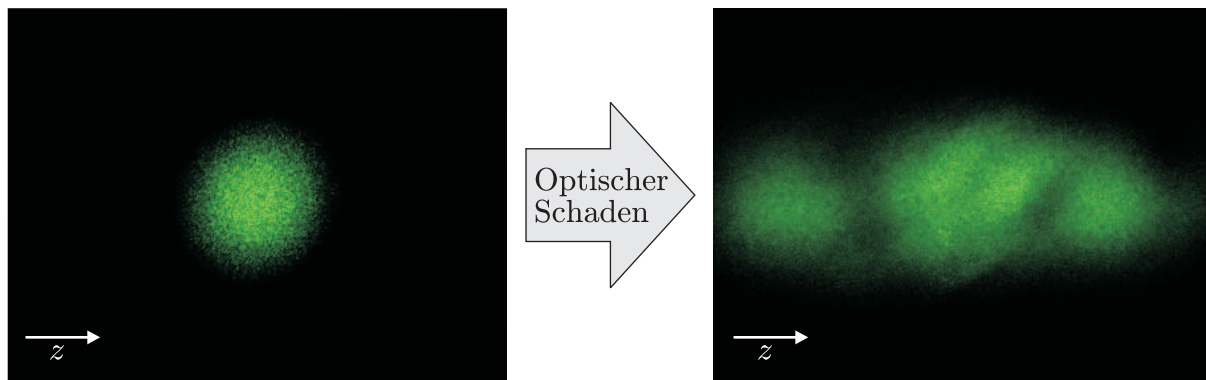


Abbildung 2.6: Fotoaufnahme des Strahlprofils eines grünen Laserstrahls vor (linke Seite) und nach (rechte Seite) dem Einsetzen des Optischen Schadens. Die Strahlauffächerung entlang der z -Achse ist deutlich zu sehen.

zu einer unkontrollierten Abnahme der Intensität des Laserstrahls. Für Anwendungen in der nichtlinearen Optik ist noch gravierender, dass ein räumlich geänderter Brechungsindex auch eine Verzerrung des Phasenprofils des Strahls bedeutet. Jedoch ist für effiziente nichtlineare Prozesse die sogenannte Phasenanpassung unbedingt notwendig [22]. Der Op-

tische Schaden führt zu einem unvorhersagbaren Verhalten der Phase des Lichtfeldes, so dass die Phasenanpassungsbedingung nicht mehr erfüllt wird.

Ein weiterer Beitrag zum Optischen Schaden kommt von sogenannter holographischer Streuung [50]. Hierbei interferiert Streulicht mit anderen Teilen des Primärstrahls. Das so entstehende Interferenzmuster schreibt ein Gitter in den Kristall, welches noch mehr Licht in Richtung des Streulichts abbeugt, was wiederum das Gitter stärker werden lässt. Dieser selbstverstärkende Prozess ist vor allem für eisendotierte Kristalle zu beobachten, in nominell undotiertem Lithiumniobat überwiegt der Beitrag der photorefraktiven Linse.

Neben den photorefraktiven Aspekten des Optischen Schadens spielt auch lichtinduzierte Absorption eine Rolle [51]. Betrachtet man zum Beispiel ein typisches Experiment zur optischen Frequenzverdopplung (SHG), bei dem Laserlicht der Wellenlänge 1064 nm in grünes Licht bei 532 nm konvertiert wird, so kann das grüne Licht bei hohen SHG-Leistungen eine verstärkte Besetzung der flachen Zentren induzieren. Deren spektral sehr breite Absorption hat auch noch Auswirkungen auf Licht der Pumpwellenlänge: Die Pumpleistung im Kristall nimmt ab, die Probe erwärmt sich, und es treten eventuell thermische Linseneffekte auf. Insgesamt ist diese lichtinduzierte Absorption ein schwerwiegender Störfaktor für die Stabilität und Zuverlässigkeit des Experiments.

Trotz dieses störenden Effekts können Lithiumniobat-Kristalle erfolgreich in der nicht-linearen Optik eingesetzt werden [52–58], was vor allem den im folgenden Abschnitt beschriebenen Verfahren zur Unterdrückung des Optischen Schadens zu verdanken ist.

2.2.6 Methoden zur Unterdrückung des Optischen Schadens

Vor allem für Anwendungen, bei denen Lithiumniobatkristalle hohen Lichtintensitäten ausgesetzt sind, ist die Unterdrückung des Optischen Schadens für einen erfolgreichen Einsatz der Kristalle unbedingt notwendig.

Grundsätzlich gibt es zwei verschiedene Ansätze, dieses Ziel zu erreichen: Zum einen können bereits hergestellte Kristalle nachträglich von photoanregbaren Ladungsträgern befreit – oder „gereinigt“ – werden. Dabei versucht man, Raumladungsbegrenzung durch Verkleinerung von N auszunutzen, um das maximal mit Licht erzeugbare Feld zu begrenzen. Realisiert werden kann dies mit Hilfe der „thermo-elektrischen Oxidation“ [7] und des „optischen Reinigens“ [8]. Beide Verfahren beruhen auf dem Prinzip, anregbare Elektronen aus einem möglichst großen Bereich des Kristalls herauszubewegen, so dass dieser Bereich anschließend weniger anfällig für optischen Schaden ist. Beide Verfahren sind erfolgreich in sowohl eisendotierten als auch undotierten Kristallen demonstriert worden, allerdings ist in beiden Fällen die Reinigungseffizienz in eisendotierten Kristallen deutlich höher.

Ein alternativer Ansatz ist die gezielte Dotierung von LiNbO_3 mit Fremddionen. Dies kann die Eigenschaften des Materials so verändern, dass keine großen Raumladungsfelder mehr erzeugt werden können. Das wichtigste und mit Abstand erfolgreichste Beispiel ist hier die Dotierung mit Magnesium (Mg) [6]. Es zeigt sich experimentell, dass bei Dotierung

oberhalb der kritischen Konzentration von 5.0 mol% MgO in der Schmelze der optische Schaden so gut wie vollständig verschwindet, während andere Kristalleigenschaften, insbesondere die nichtlinearen Koeffizienten, erhalten bleiben. Der Mechanismus hinter diesem Effekt ist eine Erhöhung der Photoleitfähigkeit um bis zu zwei Größenordnungen [6]. Dies senkt das volumenphotovoltaische Feld der Kristalle um den selben Faktor. Mikroskopisch liegt dem Effekt das Ersetzen der Antisite-Defekte durch Mg^{2+} -Ionen zu Grunde. Hier ist der lokale Ladungsüberschuss weniger drastisch, so dass keine Polaronen gebildet werden können, was die Photoleitfähigkeit heraufsetzt. Neben Magnesium haben andere Dotierungsmaterialien, wie beispielsweise Zink [59] und Hafnium [60], einen ähnlichen Effekt. Die Dotierung mit Magnesium ist das am weitesten verbeitete und erfolgreichste Verfahren gegen den Optischen Schaden.

Gegenstand dieser Arbeit ist die quantitative Untersuchung des lichtinduzierten Ladungstransports in undotierten Lithiumniobat-Kristallen. Mit der Dotierung mit Magnesium existiert zwar ein sehr wirksames Mittel gegen den Optischen Schaden, zugleich sind die dotierten Kristalle jedoch deutlich teurer und erweisen sich als schwieriger zu handhaben, was die ferroelektrische Domänenstrukturierung angeht. Es besteht also ein praktisches Interesse daran, nominell undotierte Lithiumniobatkristalle für nichtlinear-optische Anwendungen möglichst uneingeschränkt einsetzbar zu machen. Dafür muss auch geklärt werden, warum Verfahren wie das optische Reinigen in undotierten Kristallen nur in sehr begrenztem Maße erfolgreich sind. Die zwei wichtigsten Werkzeuge zur Untersuchung des Ladungstransports in LiNbO_3 sind die Messung von Raumladungsfeldern und Absorptionsänderungen. Die folgenden Abschnitte befassen sich mit den Zusammenhängen, die diesen Messungen zu Grunde liegen.

2.3 Bestimmung von Raumladungsfeldern in Lithiumniobat-Kristallen

Wie weiter oben ausgeführt, basiert Optischer Schaden in Lithiumniobat-Kristallen auf der Erzeugung einer photorefraktiven Linse, also einer lichtinduzierten Brechungsindexänderung. Daher ist es naheliegend, quantitative Untersuchungen des Optischen Schadens und des zu Grunde liegenden Ladungstransportes mit Hilfe der Messung von Raumladungsfeldern durchzuführen, die diese Brechungsindexänderungen hervorrufen. Hier bieten sich im Wesentlichen zwei verschiedene Verfahren an:

Über das **Schreiben und Auslesen elementarer holographischer Gitter** (Abschn. 2.3.1) lassen sich sehr kleine Raumladungsfelder ($E_{\text{SC}} \geq 10^{-2}$ kV/cm) bestimmen. Außerdem bietet die Ausnutzung der Raumladungsbegrenzung die Möglichkeit, die Konzentration der photoanregbaren Ladungsträger sehr empfindlich zu messen.

Die Methode der **Sénarmont-Kompensation** (Abschn. 2.3.2) bietet zwar im Vergleich zur Zweiwellenmischung eine geringere Empfindlichkeit ($E_{\text{SC}} \geq 0.1$ kV/cm), lässt sich aber in einer Einzelstrahlkonfiguration durchführen, die sehr viel ähnlicher zu An-

wendungssituationen ist, in denen Optischer Schaden einen limitierenden Faktor darstellt. Außerdem ist hier die direkte Messung des volumenphotovoltaischen Koeffizienten β möglich.

2.3.1 Elementare holographische Gitter in Lithiumniobat-Kristallen

2.3.1.1 Schreiben von Transmissionsgittern in Lithiumniobat-Kristallen mittels Zweistrahlinterferenz

In Abschnitt 2.2.3 wurde bereits die Entstehung von Raumladungsfeldern in LiNbO_3 an Hand des Beispiels eindimensionaler periodischer Beleuchtung diskutiert. Hier soll darauf eingegangen werden, inwiefern sich auf diese Weise für den Ladungstransport relevante Größen bestimmen lassen. In Abb. 2.7a ist die Beleuchtung eines Lithiumniobat-Kristalls

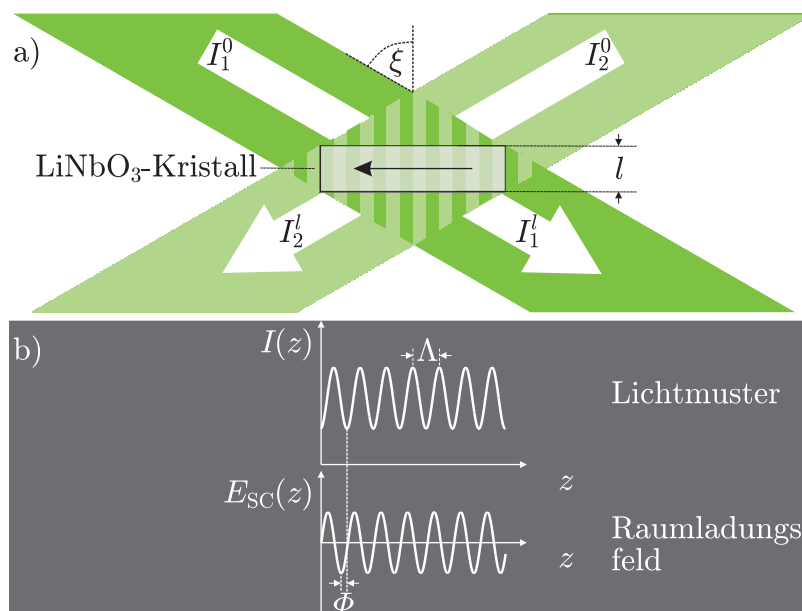


Abbildung 2.7:

Schematische Darstellung der Aufnahme eines photo-refraktiven Gitters mittels Zweistrahlinterferenz. Teil a) der Abbildung veranschaulicht die Geometrie und führt die wichtigsten im Text verwendeten Größen ein. Der Pfeil stellt die Richtung der z -Achse dar. Teil b) dient vor allem der Veranschaulichung der Phasenverschiebung Φ zwischen Interferenz- und Raumladungsmuster.

mit einem eindimensionalen Interferenzmuster mittels Zweistrahlinterferenz dargestellt. Die Lichtfelder zweier kohärenter, kollimierter Laserstrahlen stellen die zwei nötigen ebenen Wellen dar. Hier und im gesamten Verlauf der Arbeit werden der stärkere und der schwächere Schreibstrahl mit I_1 bzw. mit I_2 bezeichnet. Die hochgestellten Beschriftungen 0 und l zeigen an, ob die Intensitäten der Strahlen vor der Probe, oder nach Durchgang durch die Probe der Dicke l betrachtet werden. Im Sinne der sogenannten „linear contrast approximation“ [35,61] ist angenommen, dass einer der beiden Strahlen in seiner Intensität um einen Faktor $r < 1$ schwächer ist: $I_2^0 = rI_1^0$. Das resultierende Interferenzmuster weist damit einen Modulationsgrad $m = 2\sqrt{r}/(1+r)$ kleiner als 1 auf. Der in Abb. 2.7

dargestellte Winkel ξ , den die beiden Strahlen mit der Normalen zur Kristalloberfläche bilden, bestimmt die Periodenlänge des Lichtmusters gemäß:

$$\sin \xi = \frac{\lambda_0}{2\Lambda}, \quad (2.20)$$

wobei sowohl ξ als auch die Wellenlänge λ_0 der beiden Schreibstrahlen außerhalb des Kristalls zu messen sind. Zu beachten ist auch die Orientierung der z -Achse des Kristalls senkrecht zu den Interferenzstreifen. Diese Konfiguration wird in allen Experimenten der vorliegenden Arbeit verwendet, bei denen es um die Untersuchung photorefraktiver Gitter geht. Außerdem sei – ebenfalls im Einklang mit der tatsächlichen experimentellen Situation – die Polarisation der beiden Strahlen als ordentlich, also senkrecht zur optischen Achse, angenommen. In diesem Fall erzeugt das in Abb. 2.7b gezeigte Lichtmuster $I(z)$ ein moduliertes Raumladungsfeld

$$E_{\text{phv}}(z) = |E_{\text{SC}}| \cos \left(\frac{2\pi}{\Lambda} z + \Phi \right), \quad (2.21)$$

wobei Φ die Phasenverschiebung zwischen dem Lichtmuster und dem Raumladungsfeld darstellt. Diese Phasenverschiebung lässt sich auch als Phasenwinkel zwischen Real- und Imaginärteil der komplexen Größe E_{SC} aus Gl. (2.10), bzw. Gl. (2.16) verstehen. Mittels Gl. (2.16) erhält man die Phasenverschiebung als

$$\Phi = \arctan \left(\frac{E_{\text{phv}}}{E_{\text{q}'}} \right) = \arctan \left(\frac{2\pi\epsilon_z\epsilon_0 E_{\text{phv}}}{e \Lambda N} \right). \quad (2.22)$$

Die entscheidende Aussage von Gl. (2.22) ist, dass der Wert der Phasenverschiebung Φ ein Indikator dafür ist, ob Raumladungsbegrenzung vorliegt oder nicht: Außerhalb von Raumladungsbegrenzung gilt $E_{\text{q}'} \gg E_{\text{phv}}$, und das Raumladungsfeld ist in Phase mit dem Interferenzmuster. Liegt Raumladungsbegrenzung vor, gilt $E_{\text{q}'} \ll E_{\text{phv}}$, und die Phasenverschiebung tendiert gegen 90° . Für den Fall, dass im Experiment ein Lithiumniobat-Kristall mit festem volumenphotovoltaischem Feld E_{phv} und fester Konzentration anregbarer Ladungsträger untersucht wird, ist die Periodenlänge Λ des elementaren Gitters der Parameter, der darüber entscheidet, ob Raumladungsbegrenzung vorherrscht oder nicht (siehe dazu auch Abb. 2.3). Zur Veranschaulichung stellt Abb. 2.8 den Verlauf von Φ in Abhängigkeit von der Periodenlänge dar. Dabei werden die gleichen Werte für E_{phv} und N wie für die in Abb. 2.3 gezeigten Kurven verwendet.

2.3.1.2 Auslesen von Transmissionsgittern in Lithiumniobat-Kristallen

Bei Beleuchtung des Kristalls, in den zuvor ein Gitter geschrieben wurde, mit nur einem der beiden Schreibstrahlen unter dem Bragg-Winkel ξ (siehe Abb. 2.9), wird das einfallende Licht in Richtung des nun verdeckten zweiten Schreibstrahls abgebeugt. Die Amplitude

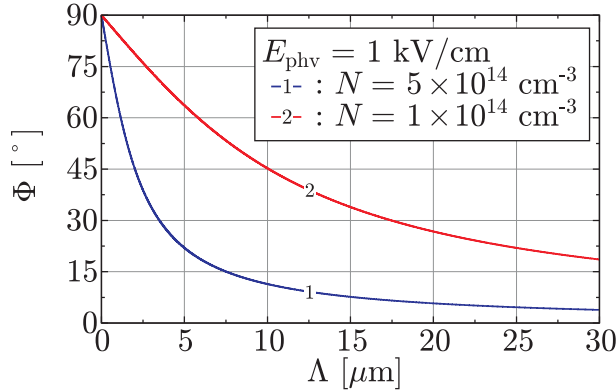


Abbildung 2.8: Verlauf der Phasenverschiebung Φ (Gl. (2.22)) zwischen den Interferenzstreifen und dem photorefraktiven Gitter als Funktion der Periodenlänge Λ des Lichtmusters für $E_{\text{phv}} = 1 \text{ kV/cm}$ und für zwei verschiedene Werte der Konzentration an photoanregbaren Elektronen. Man sieht, wie für $N = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ das Regime der Raumladungsbegrenzung schon bei kleineren Periodenlängen endet.

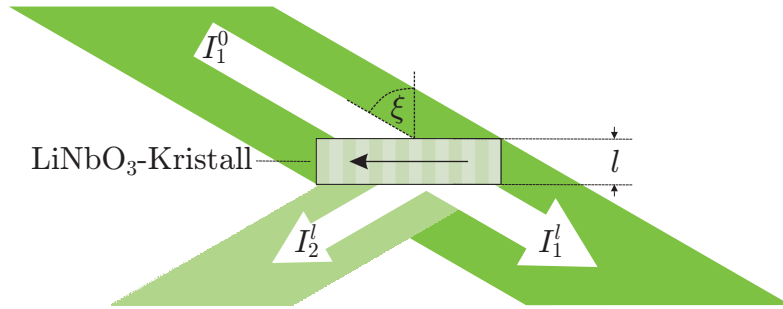


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Geometrie beim Auslesen eines photorefraktiven Gitters durch Beleuchtung unter dem Bragg-Winkel ξ .

des Raumladungsgitters $|E_{\text{SC}}|$ kann durch Messung der sogenannten Beugungseffizienz

$$\eta = I_2^l / I_1^0 \quad (2.23)$$

bestimmt werden, wobei nach der Theorie der gekoppelten Wellen [62] η und $|E_{\text{SC}}|$ auf folgende Weise zusammenhängen:

$$\eta = \sin^2 \left(\frac{\pi n_o^3 r_{13} |E_{\text{SC}}| l}{2 \lambda_0 \cos \xi} \right). \quad (2.24)$$

2.3.1.3 Strahlkopplung

Die für das Auslesen des Gitters beschriebene Beugung des Lichts von einem Schreibstrahl in den anderen findet auch schon beim Schreiben des Gitters statt. Zusätzlich bewirkt aber die Phase Φ zwischen dem Interferenzmuster und dem Raumladungsgitter eine Phasenverschiebung des Lichts beim Abbeugen. Es kommt daher zu Interferenzeffekten zwischen dem transmittierten und dem abgebeugten Licht. Die entsprechenden Intensitätsänderungen der Schreibstrahlen I_1^l und I_2^l hinter der Probe bezeichnet man als „Strahlkopplung“ [36, 63]. Während sich das Raumladungsgitter beim Schreiben exponentiell mit der Zeit aufbaut (Gl.(2.17)), ändert sich auch das Intensitätsverhältnis I_2^l / I_1^l . Dies beschreibt man durch den exponentiellen Verstärkungsfaktor Γ :

$$\Gamma = \ln [(I_1^0 I_2^l) / (I_1^l I_2^0)] l^{-1}. \quad (2.25)$$

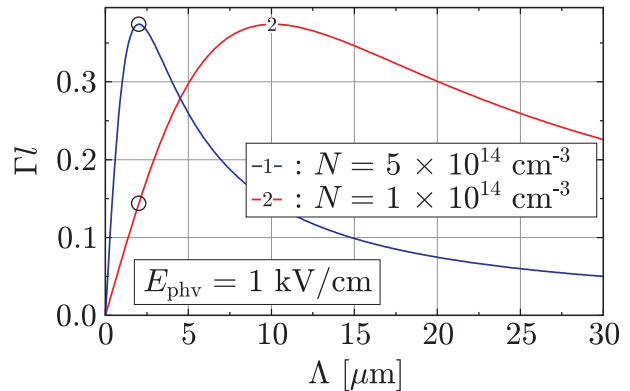
Der Zusammenhang zwischen Γ und dem komplexen Raumladungsfeld lautet [64]

$$\Gamma = \frac{2\pi n_o^3 r_{13}}{\lambda_0} \operatorname{Im} \left(\frac{E_{SC}}{m} \right). \quad (2.26)$$

Zur Veranschaulichung ist in Abb. 2.10 die Kopplungsstärke Γl als Funktion der Periodenlänge des Gitters dargestellt. Dabei wird eine Probendicke von 5 mm vorausgesetzt, und für alle Periodenlängen das in Sättigung geschriebene Gitter betrachtet, dessen Amplitude mittels Gl. (2.16) bestimmt wird.

Hier ist zu beachten, dass die Kopplungsstärke durch zwei Beiträge zustande kommt: Bei kleinen Periodenlängen führt Raumladungsbegrenzung einerseits zu einem stark phasenverschobenen Gitter, was im Allgemeinen zu stärkerer Kopplung zwischen den Strahlen führt. Andererseits limitiert das Auftreten der Raumladungsbegrenzung die Amplitude des Gitters insgesamt, und damit auch die Kopplungsstärke. Dieses Zusammenspiel von Phasenverschiebung und Gitteramplitude ist in Abb. 2.10 besonders gut zu erkennen: Für den Fall der größeren Konzentration an photoanregbaren Ladungsträgern ($N = 5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) sieht man, dass die Kopplungsstärke für eine Periode von etwa $2 \mu\text{m}$ am stärksten wird. An diesem Punkt sind das Anwachsen der Feldamplitude und die Abnahme der Phasenverschiebung gerade im Gleichgewicht. Bei noch größeren Periodenlängen wächst die Gitteramplitude kaum noch, während die Phasenverschiebung immer weiter gegen Null tendiert, so dass die Strahlkopplung wieder schwächer wird. Für die kleinere Konzentration photoanregbarer Ladungsträger verschiebt sich dieses Verhalten zu größeren Periodenlängen, da hier das raumladungsbegrenzte Regime später, d. h. erst bei größeren Λ , verlassen wird. Zusätzlich zeigt Abb. 2.11 den Verlauf des Intensitäts-

Abbildung 2.10: Theoretischer Verlauf der Kopplungsstärke Γl für eine 5 mm dicke Probe mit $E_{\text{phv}} = 1 \text{ kV/cm}$. Die Maxima der beiden Kurven bei verschiedenen Werten von Λ kommen zu Stande, weil die Strahlkopplung sowohl von der Phasenverschiebung als auch von der Amplitude des Gitters abhängt. Die eingezeichneten Kreise markieren die Werte der Kopplungsstärke, die für die Erstellung der Abb. 2.11 verwendet wurden.



verhältnisses $I_2(x)/I_1(x)$ beim Durchgang durch das photorefraktive Gitter mit der Dicke $l = 5 \text{ mm}$ in x -Richtung und der Periodenlänge $\Lambda = 2 \mu\text{m}$ in einem Kristall mit den auch zuvor verwendeten photorefraktiven Parametern. Für die größere Ladungsträgerkonzentration ist die Kopplungsstärke groß und das Intensitätsverhältnis ändert sich stark.

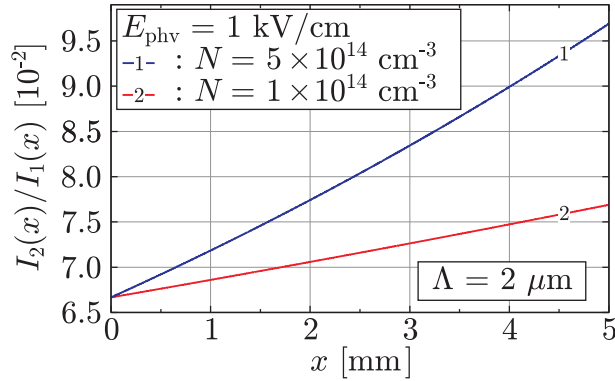


Abbildung 2.11: Verlauf des Intensitätsverhältnisses $I_2(x)/I_1(x)$ beim Durchgang der beiden Strahlen durch die Probe der Dicke $l = 5 \text{ mm}$, in die ein Gitter mit der Periode $\Lambda = 2 \mu\text{m}$ geschrieben ist. Für das anfängliche Intensitätsverhältnis wurde der Wert $I_2^0/I_1^0 = 1/15$ verwendet. Für den größeren der beiden Werte von N wird der Energietransfer zwischen den Schreibstrahlen recht stark.

Die wichtigste Aussage der voranstehenden Betrachtungen ist, dass man durch Messung der Beugungseffizienz und des exponentiellen Verstärkungsfaktors das komplexe Raumladungsfeld vollständig bestimmen kann.

Die Phase Φ zwischen den Interferenzstreifen und $E_{\text{SC}}(z)$ kann man alternativ auch durch eine Phasenschiebetechnik messen, die sogenannte „Grating Translation Technique“ (GTT) [65]. Dabei wird ein in Sättigung geschriebenes Gitter mit beiden Strahlen beleuchtet, und eine in der Zeit lineare Phasenverschiebung φ in einem der beiden Schreibstrahlen erzeugt. So wird das Lichtmuster relativ zum Raumladungsgitter verschoben, und auf Grund der Strahlkopplung beobachtet man zeitliche Intensitätsmodulationen δI_1^l und δI_2^l , wie in Abb. 2.12 zu sehen.

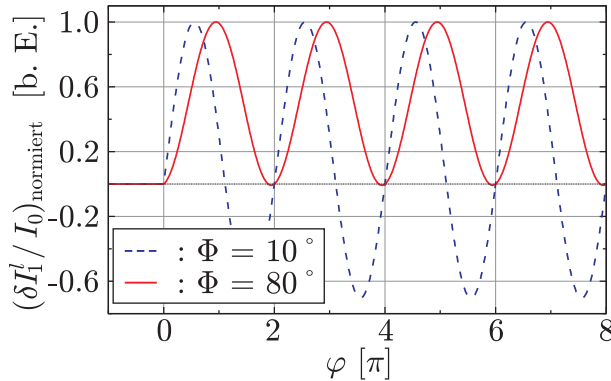


Abbildung 2.12: Nach Gl. (2.27) berechnete Signale bei der Anwendung der „Grating Translation Technique“ für zwei verschiedene Werte der photorefraktiven Phase. Die Intensitätsmodulationen sind relativ zum Anfangswert der Intensität vor Beginn der Phasenmodulation und normiert auf ihren Maximalwert angegeben. Der Übergang von $\Phi \rightarrow 90^\circ$ zu $\Phi \rightarrow 0^\circ$ ändert die gezeigte Modulation von asymmetrisch nach symmetrisch.

Die Asymmetrie der zugehörigen Signale bezüglich des Anfangswertes vor Beginn der Phasenverschiebung ist direkt mit der photorefraktiven Phase Φ verknüpft. Für den Fall, dass man während der Phasenverschiebung φ die Intensität I_1^l hinter der Probe beobachtet, lautet die zugehörige Beziehung [66, 67]

$$\delta I_1^l / I_0 = -\delta I_2^l / I_0 = \sqrt{\eta} [\sin \Phi (1 - \cos \varphi) + \cos \Phi \sin \varphi]. \quad (2.27)$$

2.3.1.4 Bestimmung der effektiven Ladungsträgerkonzentration mittels Raumladungsbegrenzung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden holographische Transmissionsgitter in Lithiumniobat-Kristallen vor allem für die Bestimmung der Konzentration an photoanregbaren Ladungsträgern N verwendet. Dazu müssen Gitter verschiedener Periodenlänge untersucht werden. Die notwendige Bedingung ist hier, dass die Konzentration an Ladungsträgern klein genug ist, so dass bei den kleinsten experimentell zugänglichen Periodenlängen Raumladungsbegrenzung vorherrscht. In diesem Fall findet man N durch Bestimmung der Gitteramplitude und mit Hilfe von Gl.(2.16) bzw. (2.15). Messungen der Phase zwischen Licht- und Raumladungsmuster bestätigen das Vorherrschen von Raumladungsbegrenzung zusätzlich.

2.3.2 Sénarmont-Kompensation

Der zweite experimentelle Ansatz zur Bestimmung von Raumladungsfeldern in LiNbO_3 ist die Methode der Sénarmont-Kompensation [39, 48]. Hierbei werden Änderungen $\delta n = \Delta n_e - \Delta n_o$ der Doppelbrechung an Hand der Drehung der Lichtpolarisation gemessen. Das Prinzip kann mit Hilfe von Abb. 2.13 verstanden werden:

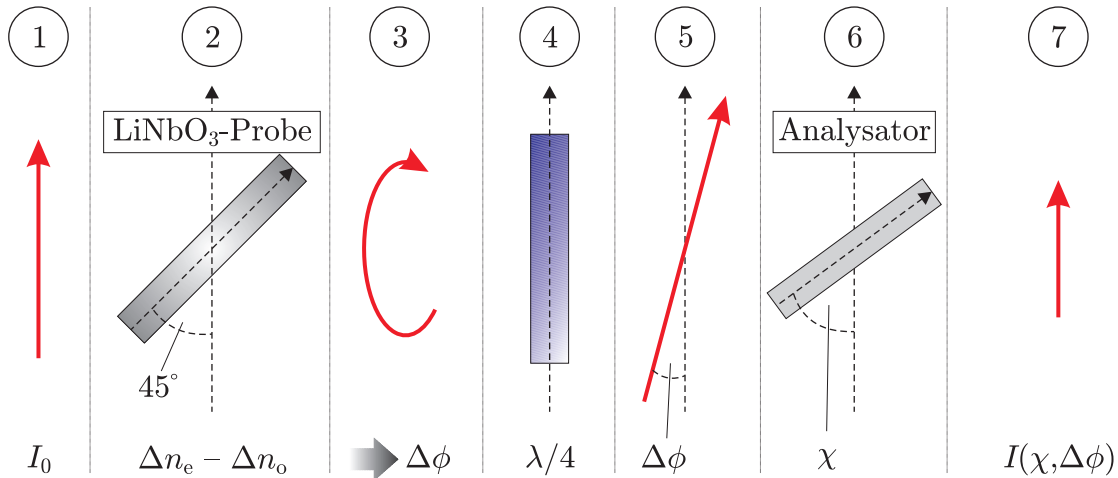


Abbildung 2.13: Veranschaulichung des Prinzips der Sénarmont-Kompensation. Das Tastlicht durchläuft verschiedene Phasen beim Durchgang durch das Experiment, die in der Abbildung durch eine Zahl gekennzeichnet sind. An jeder Station ist die Blickrichtung entlang der Propagationsrichtung des Tastlichts. Bei geeigneter Orientierung der $\lambda/4$ -Platte (④) wird die durch die Doppelbrechung erzeugte elliptische Polarisation (③) wieder in lineare Polarisation (⑤) überführt. Mit dem Analysator (⑥) lässt sich die Phasenverzögerung $\Delta\phi$ bestimmen. Details finden sich im Text.

Zunächst betrachten wir an der Stelle ① linear polarisiertes Tastlicht der Intensität

I_0 . Alle im Folgenden auftauchenden Winkel sollen in Bezug auf dessen anfängliche Polarisationsrichtung angegeben werden. Bei ② trifft das Licht auf eine LiNbO_3 -Probe, deren z -Achse senkrecht zur Ausbreitungsrichtung des einfallenden Lichts und in einem Winkel von 45° zu dessen Eingangspolarisation steht. Die Doppelbrechung des Materials erzeugt eine Phasenverschiebung $\Delta\phi$ zwischen den beiden orthogonalen Komponenten der linearen Polarisation, so dass an der Stelle ③ nach Durchgang durch die Probe das Tastlicht im allgemeinen Fall elliptisch polarisiert ist. Es trifft nun bei ④ auf eine $\lambda/4$ -Platte, deren optische Achse parallel zur Richtung der Eingangspolarisation steht. Für diesen speziellen Fall gilt, dass das elliptisch polarisierte Licht durch die Viertelwellenplatte wieder zu linear polarisiertem Licht umgewandelt wird [68]. Allerdings ist die Polarisationsrichtung bei ⑤ im Vergleich zum Eingang um einen Winkel $\Delta\phi$ gedreht. Ein Analysator (⑥), dessen Orientierung χ beliebig eingestellt werden kann, wird dazu verwendet, den Polarisationszustand des Tastlichts an der Stelle ⑤ zu untersuchen: Die Lichtintensität an der Stelle ⑦ hängt periodisch von χ ab, wobei die Maxima der Transmission auftauchen, wenn der Polarisator gerade parallel zur Richtung der Polarisation bei ⑤ steht.

Durch Drehen des Polarisators bei ⑥ erhält man eine periodische Intensitätsmodulation am Ausgang ⑦. Vergleicht man also das zugehörige Signal vor und nach einer – wie auch immer gearteten – Änderung der Doppelbrechung der Probe, liefert die relative Phase der beiden Signale direkt die doppelbrechungsinduzierte Phasenverzögerung $\Delta\phi$, aus welcher man wiederum die Doppelbrechungsänderung δn gemäß der Beziehung

$$\Delta\phi = \frac{2\pi l}{\lambda_0} \delta n \quad (2.28)$$

erhält. Für den Fall von Lithiumniobat und der in Abb. 2.13 gezeigten Geometrie lautet der Zusammenhang zwischen Doppelbrechungsänderung und lichtinduziertem Raumladungsfeld E_{SC} :

$$\delta n = \frac{1}{2}(n_e^3 r_{33} - n_o^3 r_{13}) E_{\text{SC}}. \quad (2.29)$$

In einer leicht abgeänderten Variante des Sénarmont-Verfahrens, wie es im Rahmen dieser Arbeit verwendet wird, lassen sich nicht nur statische, sondern auch zeitabhängige Messungen von Doppelbrechungsänderungen durchführen. Dafür wird der Analysator (⑥) vor Einsetzen der Doppelbrechungsänderung rotiert, so dass Amplitude und Phase der zugehörigen periodischen Funktion bekannt sind. Während sich die Doppelbrechung bei ② nun zeitlich – durch den Aufbau eines Raumladungsfeldes unter Beleuchtung – ändert, wird die Position des Analysators unverändert gelassen. Unter der Annahme, dass sich die Amplitude des periodischen Signals am Ausgang nicht ändert, kann man so durch Beobachtung der Intensitätsmodulation auf die entsprechende Phasenänderung $\Delta\phi$, und damit auf den zeitlichen Verlauf des lichtinduzierten Raumladungsfeldes $E_{\text{SC}}(t)$ zurückschließen.

Diese Variante der Sénarmont-Methode ermöglicht eine Extraktion der relevanten photorefraktiven Parameter E_{phv} , β und σ_{photo} . In [38] wird im Detail hergeleitet, dass dafür

lediglich die anfängliche Steigung der Phasenänderung $d\Delta\phi/dt|_{t=0}$ und der Sättigungswert $\Delta\phi_{\text{sat}}$ gemessen werden müssen. Die für die Auswertung nötigen Zusammenhänge lauten:

$$E_{\text{phv}} = \frac{\lambda_0}{\pi l(n_e^3 r_{33} - n_o^3 r_{13})} \Delta\phi_{\text{sat}} , \quad (2.30)$$

$$\beta = \frac{\epsilon_0 (\epsilon_{\parallel} + \sqrt{\epsilon_{\parallel}\epsilon_{\perp}}) \lambda_0}{I_0 \pi l(n_e^3 r_{33} - n_o^3 r_{13})} \left. \frac{d\Delta\phi}{dt} \right|_{t=0} , \quad (2.31)$$

$$\sigma_{\text{photo}} = \frac{\beta I_0}{E_{\text{phv}}} . \quad (2.32)$$

Hierbei bezeichnen ϵ_{\parallel} , bzw. ϵ_{\perp} die relative Permeabilität entlang, bzw. senkrecht zur z -Achse. Für LiNbO_3 gilt $\epsilon_{\parallel} = 29$ und $\epsilon_{\perp} = 85$ [9].

2.4 Absorptionsmessungen in Lithiumniobat-Kristallen

2.4.1 Lineare Absorptionsspektroskopie

Die Aufnahme von Absorptionsspektren ist für Lithiumniobat-Kristalle ein Standardverfahren zur Bestimmung der Konzentration extrinsischer Verunreinigungen [21,26] und zur Charakterisierung der Zusammensetzung [69].

Das Prinzip eines Absorptionsspektrometers ist in Abb. 2.14 dargestellt. Die Intensität zweier anfänglich möglichst gleicher Lichtstrahlen wird von zwei gleichartigen Detektoren gemessen. In einem der beiden Strahlen wird die absorbierende Probe der Dicke l eingebracht, der andere Strahl bleibt als Referenzstrahl unverändert. Die Materialabsorption α der Probe verursacht eine exponentielle Abschwächung des durchgehenden Lichts gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz. Wenn l die Dicke der Probe bezeichnet und Reflexionen an den Grenzflächen der Probe zunächst vernachlässigt werden, ist das Licht hinter der Probe um

$$\frac{I(l)}{I_0} = \exp(-\alpha l) \quad (2.33)$$

abgeschwächt. In diesem einfachen Bild erhält man die Absorption α der Probe bei bekannter Dicke l aus Vergleich der Intensitäten I_0 und $I(l)$.

Limitiert wird dieses Verfahren allerdings durch die Tatsache, dass $I(l)$ nicht nur die reine Absorption des Materials, sondern auch die Extinktion durch Reflexionen an der Eingangs- und Ausgangsgrenzfläche der Probe beinhaltet. Gerade bei Materialien mit

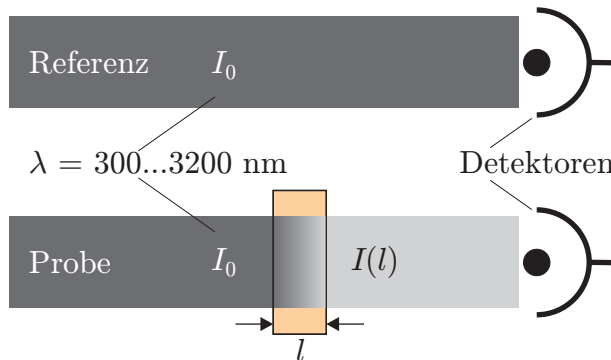


Abbildung 2.14: Veranschaulichung des Prinzips der statischen Absorptionsmessung: Zwei anfänglich möglichst gleich starke Lichtstrahlen werden verglichen, nachdem einer der beiden Strahlen die absorbierende Probe passiert hat. Die Empfindlichkeit dieser Methode wird vor allem dadurch limitiert, dass man die Reflexion von Licht an der Ein- und Austrittsfläche korrigieren muss.

großem Brechungsindex ist dies eine Herausforderung. Der ordentliche Brechungsindex von LiNbO_3 bei einer Wellenlänge von 633 nm ist etwa $n_o^{633} = 2.286$, was eine Reflexivität von $[(n_o^{633} - 1)/(n_o^{633} + 1)]^2 \approx 15 \%$ bedeutet. Um dennoch Materialabsorptionen messen zu können, die einer Intensitätsänderung in dieser Größenordnung oder kleiner entsprechen, muss eine Reflexionskorrektur durchgeführt werden [69]. Die dafür benötigte Sellmeiergleichung, welche die Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex beschreibt, weist eine gewisse Unsicherheit auf, welche letztlich die Empfindlichkeit des Messverfahrens begrenzt. Hinzu kommen technische Herausforderungen, wie die Tatsache, dass die Eingangsintensitäten der beiden Strahlen in Abb. 2.14 nicht unbedingt exakt gleich sind und die zwei Detektoren womöglich leicht verschiedene Empfindlichkeiten aufweisen. Die Auflösungsgrenze des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Cary 500 des Herstellers Varian, Inc. lässt sich mit etwa $\alpha l \simeq 10^{-2}$ angeben. Für Proben, die 1 mm dick sind, lassen sich somit Absorptionskoeffizienten von 0.1 cm^{-1} noch verlässlich messen, bei noch kleinerer Absorption wird die Messung sehr unsicher. Durch die Verwendung längerer Proben lässt sich die Empfindlichkeit steigern.

2.4.2 Lichtinduzierte Absorption

In Abschnitt 2.2.5 wurde bereits der Effekt der lichtinduzierten Absorption erwähnt. Neben seinen schädlichen Eigenschaften im Sinne des Optischen Schadens bietet der Effekt die Möglichkeit, für den Ladungstransport relevante Größen wie die Konzentration an photoanregbaren Ladungsträgern oder die mittlere Lebensdauer von Elektronen in den flachen Zentren zu messen. Hierbei macht man sich die Tatsache zu nutze, dass kurzlebige Absorptionsänderungen sehr viel empfindlicher gemessen werden können als statische Absorption. Für den Fall von Absorption durch besetzte flache Zentren, die durch intensive Beleuchtung mit grünem Licht hervorgerufen wird, ist der Effekt in Abb. 2.15 veranschaulicht. Ohne Beleuchtung (Abb. 2.15a) sind die flachen Zentren nahezu unbesetzt und die zugehörige Absorption ist schwach. Schaltet man das grüne Licht ein (Abb. 2.15b), werden Elektronen ins Leitungsband angeregt und rekombinieren mit den flachen Zentren. Deren

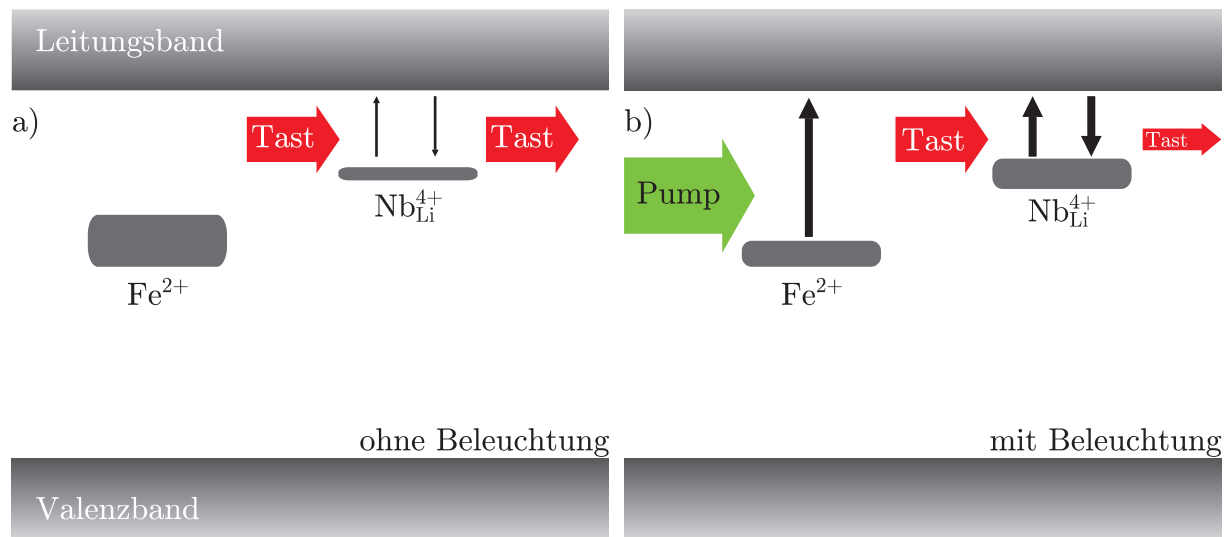


Abbildung 2.15: Veranschaulichung des Prinzips der lichtinduzierten Absorption. Die Beleuchtung mit dem Pumplicht erhöht die Besetzungsdichte eines gewissen Energieniveaus (hier wurden beispielhaft die flachen Zentren ausgewählt), wodurch bei der zugehörigen Tastwellenlänge mehr Licht absorbiert wird.

Absorption α^λ bei der Wellenlänge λ steigt gemäß

$$\alpha^\lambda = S_2^\lambda N \quad (2.34)$$

proportional zur Besetzungsdichte N . Sofern die lichtinduzierte Absorption bei Ausschalten der Beleuchtung wieder zerfällt, es sich also um einen transienten Prozess handelt, kann man durch wiederholtes Ein- und Ausschalten der Pumpbeleuchtung und durch Mittelung das Signal-Rausch-Verhältnis der Messung deutlich verbessern. Auf diese Weise wird die Empfindlichkeit des Messverfahrens im Vergleich zu statischer Absorptionsmessung um gut eine Größenordnung gesteigert.

KAPITEL 3

BESTIMMUNG VON RAUMLADUNGSFELDERN IN LITHIUMNIOBAT-KRISTALLEN

Dieses Kapitel befasst sich mit Experimenten zur Untersuchung von Raumladungsfeldern in undotierten LiNbO_3 -Kristallen. Die hier genutzten Verfahren der Untersuchung photorefraktiver Gitter mittels Zweistrahlinterferenz und der Sénarmont-Kompensation bieten beide eine hohe Empfindlichkeit für die Detektion elektrischer Raumladungsfelder innerhalb der Kristalle. Wie bereits zu Beginn des Kapitels 2.3 erwähnt, haben die beiden Verfahren leicht verschiedene Schwerpunkte: Eine Untersuchung von Transmissionsgittern erlaubt die Bestimmung der Konzentration photoanregbarer Ladungsträger durch Ausnutzung von Raumladungsbegrenzung bei kleinen Periodenlängen. Die Messungen mit Hilfe des Sénarmont-Aufbaus sind stärker am Anwendungsfall für LiNbO_3 -Kristalle orientiert, bei dem der von einem fokussierten Laserstrahl hervorgerufene Optische Schaden wichtig ist. Außerdem können neben dem photovoltaischen Feld weitere photorefraktive Größen gemessen werden.

Es werden die verwendeten Kristalle beschrieben, die experimentellen Methoden im Einzelnen erklärt, und für beide Verfahren werden die experimentellen Resultate vorgestellt und diskutiert.

3.1 Experimentelle Methoden

3.1.1 Untersuchte Kristalle

Verwendet werden kommerziell erhältliche, nominell undotierte, kongruent schmelzende Lithiumniobat-Kristalle. Standardmäßig wird dieses Material in Form von 4-Zoll-Wafern erworben, die dann abhängig von den Anforderungen des Experiments vereinzelt werden.

Hersteller aller in dieser Arbeit untersuchter Kristalle ist die Firma Crystal Technologies, Inc. Für die zwei in diesem Kapitel behandelten Verfahren sind jeweils leicht verschiedene Probengeometrien nötig. Dies wird im Folgenden erläutert.

Transmissionsgitter in LiNbO_3 : Für die Untersuchung lichtinduzierter Raumladungsgitter wird die Transmissionsgeometrie verwendet, wie in Abb. 2.7 beschrieben. Um den photorefraktiven Effekt maximal ausnutzen zu können, muss der Gittervektor des beleuchtenden Interferenzmusters parallel zur z -Achse orientiert sein. Zusätzlich lässt sich über die Dicke l der Probe (siehe Abb. 2.7) die Empfindlichkeit der Messung steigern, da die Beugungseffizienz nach Gl.(2.24) ungefähr quadratisch von l abhängt. Aus diesem Grund werden die Proben für die zugehörigen Experimente aus einem x -Schnitt-Wafer der Dicke 1 mm auf die Maße $x \times y \times z = 1 \times 5 \times 6 \text{ mm}^3$ geschnitten, und die x - z -Kanten der Probe auf optische Qualität poliert. Im Experiment fallen die Schreibstrahlen auf diese Flächen ein. So steht eine Probendicke von $l = 5 \text{ mm}$ zur Verfügung.

Sénarmont-Kompensation: Die Konfiguration mit einzelnen fokussierten Strahlen bei der Sénarmont-Kompensation bedeutet relativ geringe Ansprüche an die Probengeometrie. Hier werden prinzipiell die gleichen Proben verwendet wie für die Transmissionsholographie, jedoch entfällt das Polieren der Kanten. Die Beleuchtung findet durch die y - z -Flächen der Proben statt, die bereits beim Kauf des Wafers optische Qualität aufweisen. Wichtig für das Verfahren der Sénarmont-Kompensation ist, dass die Lage der z -Achse bekannt ist. Wie im Fall der Transmissionsholographie haben die Proben Maße von $x \times y \times z = 1 \times 5 \times 6 \text{ mm}^3$. Durch die verschiedene Beleuchtungskonfiguration ist die relevante Probendicke in diesem Fall aber nicht 5 mm, sondern nur 1 mm, die Dicke des ursprünglichen Wafers.

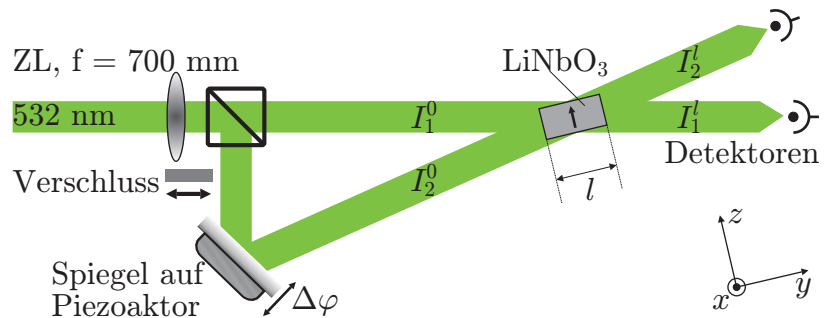
3.1.2 Transmissionsgitter in Lithiumniobat-Kristallen

3.1.2.1 Zweistrahl-Interferenzaufbau

Der experimentelle Aufbau zum Schreiben und Auslesen von Transmissionsgittern ist in Abb. 3.1 dargestellt. Als Lichtquelle dient ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (Coherent VERDI) mit einer maximalen Ausgangleistung von 5 W bei der Wellenlänge 532 nm. Der Laserstrahl wird zunächst auf einen Durchmesser von etwa 6.5 mm aufgeweitet und kollimiert. Eine langbrennweitige Zylinderlinse dient zur Erhöhung der maximal erreichbaren Intensität mittels Fokussierung entlang der x -Achse (zur Orientierung siehe in Abb. 3.1 eingezeichnetes Koordinatensystem). Die Strahltaile in x -Richtung weist einen Radius von $w_x = 70 \mu\text{m}$ auf. Ein Strahlteiler teilt den einfallenden Strahl in die beiden Schreibstrahlen auf, die anschließend symmetrisch zur Normalen auf die Einfallfläche auf die Probe gelenkt werden, wo sie sich zu einem Interferenzmuster überlagern. Damit die in Abschn. 2.3.1.1 erwähnte Bedingung eines von 1 verschiedenen Modulati-

onsgrades eingehalten wird, gilt $I_1^0 > I_2^0$. Die Schreibstrahlen treten durch die x - z -Fläche der Probe aus und fallen auf jeweils eine Silizium-Photodiode, die zur Überwachung der Intensität dient. Der Aufbau ist so ausgelegt, dass beide Strahlen von der Zylinderlinse aus gemessen eine Strecke von 700 mm bis zur Probenmitte zurücklegen, so dass die Strahltaillen beider Strahlen mit der Position der Probe zusammenfallen. Einer der bei-

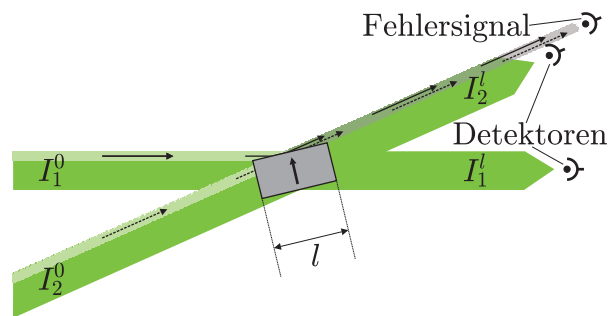
Abbildung 3.1: Skizze des Zweistrahl-Interferenz-Aufbaus. Die Zylinderlinse (ZL) dient zur Steigerung der Intensität. Der Spiegel auf dem Piezoaktor ist nötig für die Stabilisierung des Aufbaus und Messungen mittels der „Grating Translation Technique“.



den Schreibstrahlen wird über einen Spiegel geführt, der auf einem Piezoaktor befestigt ist. Mit diesem kann die Länge der Wegstrecke im Nanometer-Bereich variiert, und so die relative Phase der beiden Schreibstrahlen am Ort der Probe sehr empfindlich eingestellt werden. Der Piezoaktor wird von einem Steuergerät kontrolliert, das sowohl für die aktive Stabilisierung des Interferenzaufbaus, als auch für Phasenschiebemessungen („Grating Translation Technique“, siehe Abschn. 2.3.1.3) verwendet wird.

Die aktive Stabilisierung ist für die Durchführung der gewünschten Experimente unbedingt notwendig, da gerade bei kleinen Intensitäten mit Schreibzeiten im Bereich mehrerer Stunden die Stabilität des Aufbaus auf passive Weise nicht gewährleistet werden kann. Für die Stabilisierung wird die in [70] beschriebene Methode der Stabilisierung durch Interferenz verwendet. Das grundlegenden Prinzip ist in Abb. 3.2 dargestellt. Da die Aus-

Abbildung 3.2: Prinzip der Stabilisierung durch Interferenz. Als Fehlersignal dient das Fernfeld-Interferenzbild, das durch Überlagerung von am Rand der Probe reflektiertem und transmittiertem Licht entsteht.



dehnung der Schreibstrahlen in z -Richtung größer als die Ausdehnung der Probe ist, wird immer ein kleiner Teil des einfallenden Lichts von der Seitenfläche der Probe reflektiert. Im Fernfeld interferiert dieses Licht mit Licht aus dem Randbereich des transmittierten

zweiten Strahls. Dieses Interferenzmuster wird mit einem dritten Photodetektor beobachtet, vor dem eine runde Blende mit einem Durchmesser von etwa 1 mm angebracht ist. Das Signal dieses Detektors ist abhängig von der Phase des Interferenzmusters und kann daher als Fehlersignal für einen Regelkreis verwendet werden, der ein Steuersignal an den Piezoaktor gibt, um dessen Position zu regulieren. Der große Vorteil dieser Methode ist, dass das Interferenzmuster der Schreibstrahlen nicht raumfest, sondern relativ zur Probe festgesetzt wird, denn durch Verwendung des von der Seitenfläche reflektierten Lichts können auch eventuell vorhandene minimale Bewegungen der Probe detektiert und kompensiert werden.

Für die GTT-Messungen wird der Eingang des Piezoaktors durch einen Funktionsgenerator versorgt, der ein in der Zeit linear ansteigendes Spannungssignal liefert, um die Phase des Interferenzmusters relativ zum Raumladungsmuster linear zu verschieben. In diesem Fall muss die aktive Stabilisierung kurzzeitig ausgeschaltet werden.

3.1.2.2 Bestimmung der Beugungseffizienz

Für das Schreiben eines photorefraktiven Gitters wird die Probe kontinuierlich mit dem stabilisierten Interferenzmuster beleuchtet. Während des Schreibvorgangs werden die Intensitäten beider Schreibstrahlen mit den beiden Detektoren (siehe Abb. 3.1) gemessen. Um die Beugungseffizienz des Gitters auszulesen, wird der schwächere der beiden Schreibstrahlen (I_2^0) mit Hilfe eines elektromechanischen Verschlusses kurzzeitig abgedeckt, so dass die in Abb. 2.9 dargestellte Situation vorliegt.

In Abb. 3.3 ist ein typisches Signal gezeigt, das der Photodetektor, mit dem I_2^l beobachtet wird, während eines Schreibvorgangs liefert. Um den Einfluss der Strahlkopplung deutlich zu machen, ist eine Kurve ausgewählt worden, die bei einer recht großen Periodenlänge ($\Lambda = 15.6 \mu\text{m}$) und der dritthöchsten zur Verfügung stehenden Intensität ($I_0 = 135 \text{ W/cm}^2$) aufgenommen wurde. An Hand der durchlaufenden Kurve sieht man die Verstärkung des schwächeren der beiden Schreibstrahlen, während die kurzzeitigen Einbrüche des Signals dem Schließen des Verschlusses entsprechen und dem Messen der Beugungseffizienz dienen.

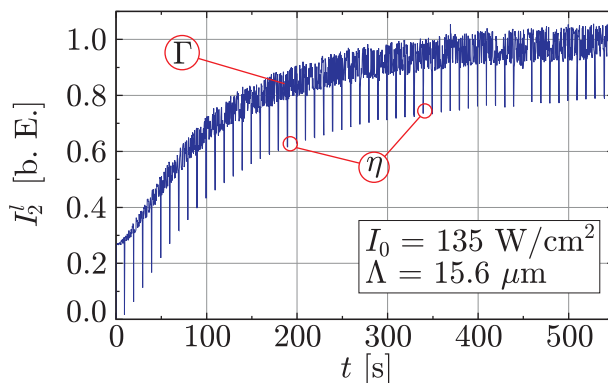


Abbildung 3.3: Typisches Messsignal beim Schreiben eines photorefraktiven Gitters. Die durchlaufende Kurve stellt die Verstärkung des anfänglich schwächeren Schreibstrahls auf Grund von Strahlkopplung dar, während die kurzzeitigen Einbrüche die Messungen der Beugungseffizienz repräsentieren.

In Abb. 3.4 sind beispielhaft zwei Messungen der Beugungseffizienz als Funktion der Zeit dargestellt. Teil a) der Abbildung wurde bei einer verhältnismäßig kleinen Intensität von 4 W/cm^2 aufgenommen. Dementsprechend beträgt die Schreibzeit mehrere Stunden, und die Beugungseffizienz des Gitters geht nicht über 10^{-4} hinaus. Die Kurve in Teil b) entspricht einem starken Gitter, welches mit einer Gesamtintensität von 270 W/cm^2 und bei der größten verwendeten Periodenlänge von $22.9 \mu\text{m}$ geschrieben wurde. Hier wird eine Beugungseffizienz von mehr als 50% innerhalb weniger Minuten erreicht.

Die Messungen der Beugungseffizienz werden für alle Intensitäten und Periodenlängen zwei- bis dreimal durchgeführt. Dabei muss vor dem erneuten Schreiben das Gitter aus der vorherigen Messung gelöscht werden. Dies geschieht, indem die Probe nur mit dem stärkeren der beiden Schreibstrahlen beleuchtet wird. Vor allem bei stärkeren Gittern ist es dabei wichtig, die Probe so zu drehen, dass der Löschstrahl nicht unter dem Bragg-Winkel einfällt. Andernfalls käme es zu Interferenz zwischen dem einfallenden und dem vom Gitter abgebeugten Licht, wodurch das Gitter unter Umständen weiter geschrieben anstatt gelöscht würde.

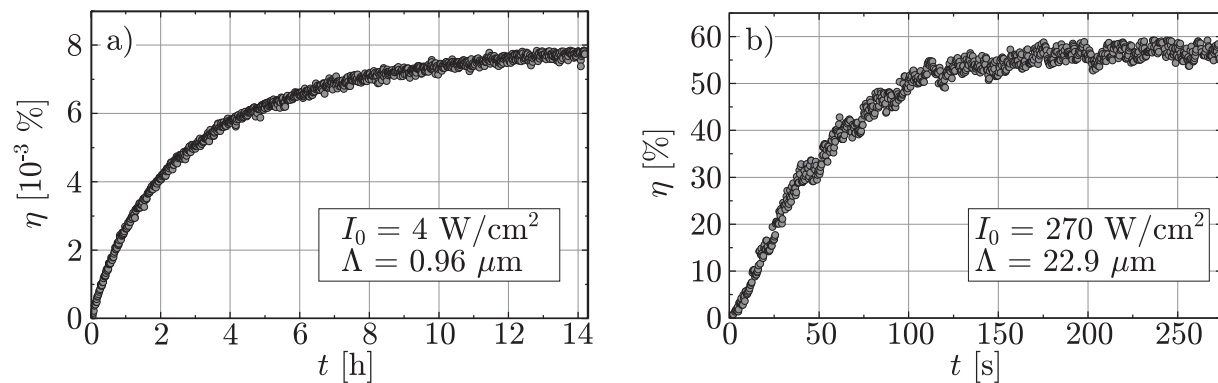


Abbildung 3.4: Zwei repräsentative Messungen der Beugungseffizienz als Funktion der Zeit. Der linke Teil a) der Abbildung zeigt die Entwicklung der Beugungseffizienz eines schwachen Gitters, dessen maximale Beugungseffizienz nicht größer als 10^{-4} wird, und dessen Schreibzeit mehrere Stunden beträgt. Im Gegensatz dazu erreicht die in Teil b) gezeigte Beugungseffizienz eines starken Gitters ihren sehr hohen Sättigungswert von über 50% innerhalb weniger Minuten.

3.1.2.3 Untersuchung der Kopplung zwischen den Schreibstrahlen

Wie in Abschn. 2.3.1.3 erklärt wurde, besteht die sogenannte Strahlkopplung beim Schreiben von Raumladungsgittern in Lithiumniobat in einem Energietransfer zwischen den beiden Schreibstrahlen, dessen Stärke sowohl von der Gitteramplitude $|E_{\text{SC}}|$ als auch von der Phase Φ zwischen Interferenzmuster und Raumladungsgitter abhängt. Die beiden Photodetektoren hinter der Probe ermöglichen eine direkte Beobachtung der Intensitäts-

änderungen beider Schreibstrahlen während des Aufbaus des photorefraktiven Gitters. So können die beiden Intensitätsverhältnisse I_1^0/I_2^0 und I_1^l/I_2^l bestimmt, und mit ihnen der exponentielle Verstärkungsfaktor Γ gemäß Gl. (2.25) berechnet werden. Eine entsprechende Messkurve ist in Abb. 3.5 gezeigt.

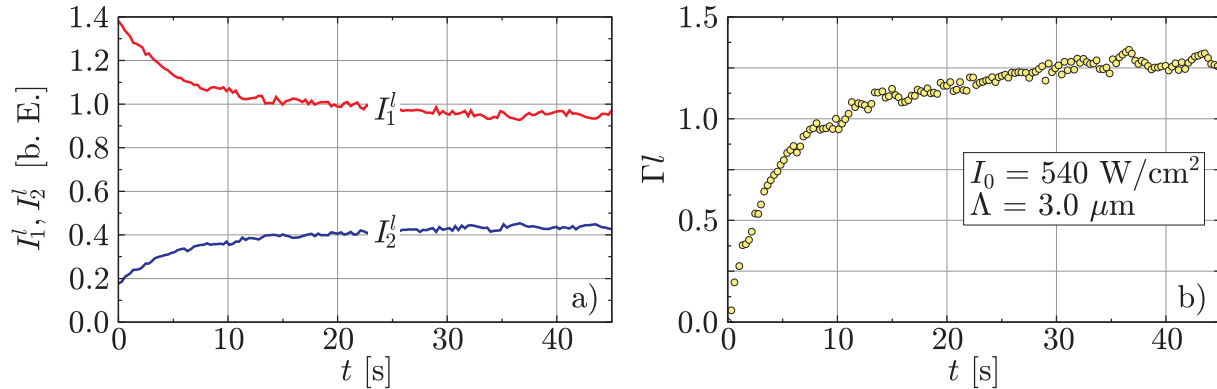


Abbildung 3.5: Messdaten zur Bestimmung des exponentiellen Verstärkungsfaktors Γ der Strahlkopplung. Links sind die Intensitäten I_1^l und I_2^l der beiden Schreibstrahlen hinter der Probe gezeigt. Deutlich sieht man den Energietransfer vom stärkeren zum schwächeren Schreibstrahl. Aus dem Verlauf des Intensitätsverhältnisses I_1^l/I_2^l bestimmt man Γ über Gl. (2.25). Der zeitliche Verlauf der Kopplungsstärke Γl ist im Teil b) der Abbildung dargestellt.

Gerade bei schwächeren Gittern, bei denen der Energietransfer zwischen den Schreibstrahlen weniger stark ausgeprägt ist, eignen sich Messungen mittels der „Grating Translation Technique“ besser, um die photorefraktive Phase Φ zu bestimmen. Dazu wird der Piezoaktor mit dem in Abb. 3.6a gezeigten Spannungssignal angetrieben, was zu einer in der Zeit linearen Verschiebung der relativen Phase zwischen Licht- und Raumladungsmuster führt. Dies bewirkt die im Teil b) der Abbildung gezeigten periodischen Intensitätsmodulationen beider Schreibstrahlen. Aus der Verschiebung dieser Kurven relativ zur gestrichelt eingezeichneten Nulllinie erhält man die Phasenverschiebung Φ des Gitters.

3.1.3 Sénarmont-Kompensation

3.1.3.1 Der Sénarmont-Aufbau

Der sogenannte Sénarmont-Aufbau zur Messung von Änderungen der Doppelbrechung ist in Abb. 3.7 dargestellt. Das Pumplicht der Wellenlänge 532 nm liefert ein frequenzverdoppelter Nd:YAG-Laser (Coherent VERDI) mit einer maximalen Ausgangleistung von 2 W. Eine Linse der Brennweite 500 mm fokussiert das Licht auf die Probe, in der es

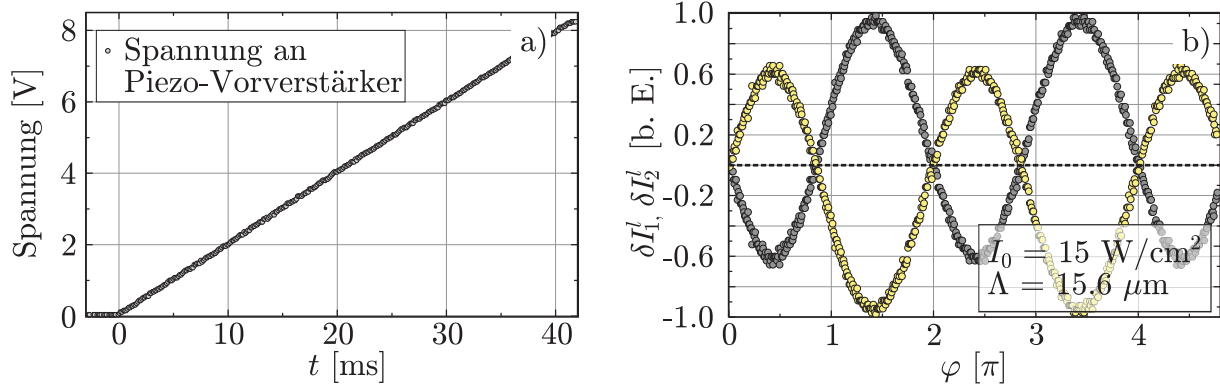


Abbildung 3.6: Typische Signale einer GTT-Messung. Links (a) ist das Spannungssignal gezeigt, mit dem der Piezoaktor angetrieben wird. Es ist linear in der Zeit und sorgt somit für eine lineare Änderung der Phase zwischen Interferenzmuster und Raumladungsgitter. In Abbildungsteil b) sind die dadurch verursachten Intensitätsmodulationen beider Schreibstrahlen gezeigt. Die Asymmetrie dieser Signale gegenüber der gestrichelt eingezeichneten Nulllinie liefert die gesuchte photorefraktive Phase Φ , beispielsweise durch eine Anpassung von Gl. (2.27) an die Signale.

Änderungen der Doppelbrechung verursacht. Die Strahltaile des Pumpstrahls am Probenort weist einen Radius von etwa $70 \mu\text{m}$ auf. Licht von einem Helium-Neon-Laser der Wellenlänge 633 nm dient als Tastlicht. Es wird mit einer Linse der Brennweite 200 mm fokussiert und auf die Probe gelenkt. Der Strahlradius des Taststrahls ist etwa $20 \mu\text{m}$ groß. Vor der Probe dient ein Polarisator zur Einstellung der Richtung der linearen Polarisation in einem Winkel von 45° zur z -Achse des Kristalls. Die $\lambda/4$ -Platte hinter der Probe wandelt das auf Grund der Doppelbrechung elliptisch polarisierte Licht wieder zu linear polarisiertem Licht um. Die Polarisationsrichtung hängt dann von der Stärke der Doppelbrechungsänderung im Kristall ab. Mit dem letzten Polarisator – dem Analysator – kann eben diese Polarisationsrichtung bestimmt werden. Der Filter vor dem Detektor dient dazu, Tast- und Pumplicht voneinander zu trennen.

3.1.3.2 Zeitaufgelöste Messungen

Um die vom Pumplicht induzierten Änderungen der Doppelbrechung zeitaufgelöst verfolgen zu können, bedient man sich – wie in Abschn. 2.3.2 bereits erwähnt – einer leicht abgeänderten Variante der herkömmlichen Phasenkompensation. Dafür wird zunächst vor dem Einschalten des Pumplichts der Analysator rotiert und die Intensität I_{out} des Tastlichts am Ausgang des Experiments beobachtet. Das zugehörige Signal ist exemplarisch in Abb. 3.8a gezeigt.

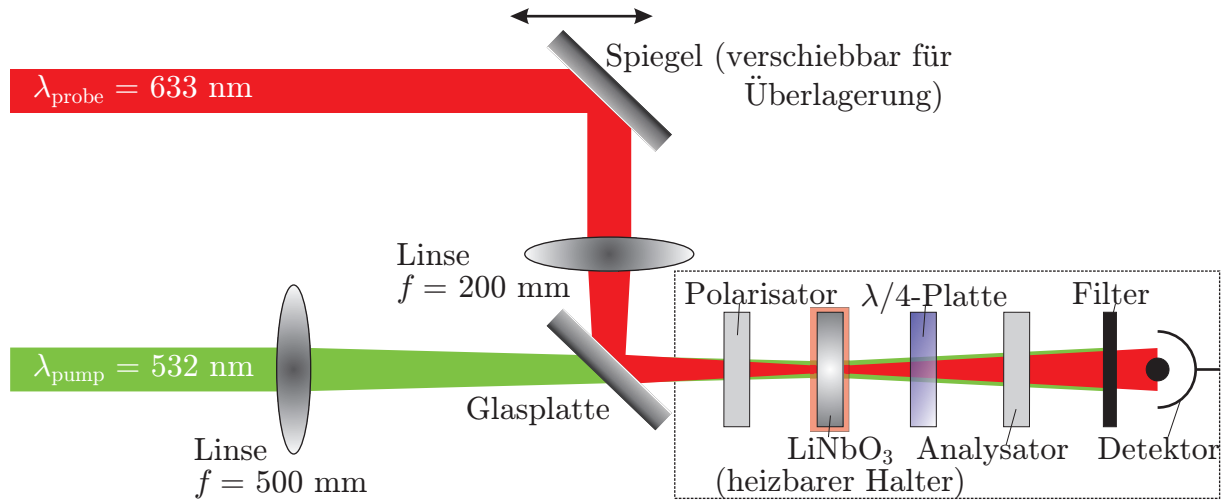


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des experimentellen Aufbaus für die Messung lichtinduzierter Doppelbrechungsänderungen. Sowohl das rote Tast- als auch das grüne Pumplicht werden auf die Probe fokussiert. Die in dem gestrichelten Kasten eingezeichnete Detektionseinheit funktioniert nach dem in Abb. 2.13 beschriebenen Prinzip.

An diese Intensitätsmodulation wird eine Funktion der Form

$$I_{\text{out}}(\chi) = A \sin(2\chi + B) + C \quad (3.1)$$

angepasst, die die Beziehung zwischen Intensitätsänderung und Änderung des Winkels χ zwischen der linearen Polarisation des Tastlichts hinter der $\lambda/4$ -Platte und der Richtung des Analysators beschreibt. Der Analysator wird dann auf einen prinzipiell beliebigen, aber bekannten Winkel χ_0 eingestellt. Schaltet man nun das Pumplicht ein, bewirkt die lichtinduzierte Doppelbrechungsänderung eine Drehung $\Delta\phi$ der linearen Polarisation des Tastlichts hinter der $\lambda/4$ -Platte relativ zu χ_0 (siehe auch Abb. 2.13). Für die Gültigkeit von Gl. (3.1) ist es nicht relevant, ob der Analysator relativ zum linear polarisierten Tastlicht gedreht wird, oder ob sich die Polarisationsrichtung des Tastlichts bei feststehendem Analysator ändert. Daher kann mit den bekannten Anpassungsparametern A , B , und C aus Gl. (3.1) die am Ausgang gemessene Intensitätsmodulation in die entsprechende Polarisationsdrehung $\Delta\phi$ umgerechnet werden. In Abb. 3.8b ist das Ergebnis einer solchen Umrechnung gezeigt. Grundsätzlich wird der Detektor, der das Ausgangssignal misst, mit einem Photodiodenverstärker ausgelesen, der per serieller Schnittstelle mit einem PC verbunden ist. Um die Anfangssteigung des Signals mit ausreichender Zeitauflösung beobachten zu können, wird der Beginn der Phasenänderung zusätzlich mit einem Oszilloskop gemessen, welches durch das Einschalten des Pumplichts ausgelöst wird.

Die hier beschriebenen Messungen werden bei verschiedenen Pumplicht-Intensitäten I_0 durchgeführt. Die relativ hohe Empfindlichkeit des Verfahrens zusammen mit der Verwendung von fokussiertem Pumplicht erlauben das Abdecken eines großen Intensitätsbereiches von $I_0 = 60 \dots 7300 \text{ W/cm}^2$. Die untere Grenze von 60 W/cm^2 erklärt sich dadurch,

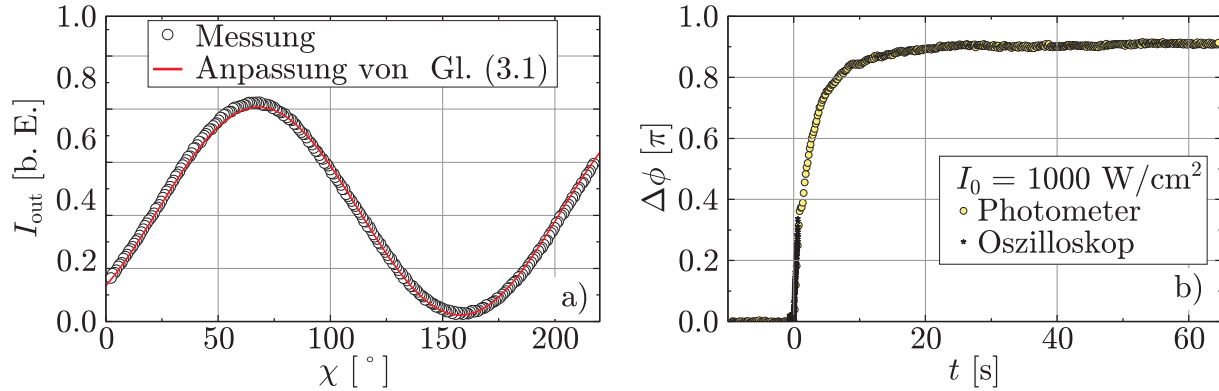


Abbildung 3.8: Veranschaulichung des Messvorgangs bei den zeitaufgelösten Sénarmont-Messungen. In Teil a) ist die Intensitätsmodulation bei Rotation des Analysators vor dem Einschalten des Pumplichts gezeigt, die zur Bestimmung der Beziehung zwischen Phasen- und Intensitätsänderung dient. Die durchgezogene Linie entspricht einer Anpassung von Gl. (3.1) an die Daten. In Teil b) sieht man den so bestimmten Zeitverlauf der Polarisationsdrehung, nachdem zum Zeitpunkt $t = 0$ das Pumplicht eingeschaltet wurde. Dabei entsprechen die Kreise dem Signal, das direkt per PC aus dem Photodiodenverstärker ausgelesen wird, während die Sterne die Messung des Anfangs des Signals per Oszilloskop mit hoher Zeitaufösung darstellen.

dass für kleinere Intensitäten keine zuverlässigen Signale mehr detektiert werden können.

3.1.3.3 Zeitaufgelöste Messungen bei erhöhten Temperaturen

Das Verfahren der Sénarmont-Kompensation ermöglicht außerdem die Untersuchung der photorefraktiven Parameter in Abhängigkeit von der Temperatur der Probe. Dafür wird der im vorherigen Abschnitt beschriebene Vorgang durchgeführt, nachdem der Probenhalter auf verschiedene Temperaturen T im Bereich von $T = 30 \dots 135$ °C geheizt wurde. In Abb. 3.9 sieht man die zugehörigen Drehungen $\Delta\phi$ der linearen Polarisation des Tastlichts als Funktion der Zeit bei fester Pumplichtintensität $I_0 = 1000$ W/cm² für Raumtemperatur, 50 °C und 70 °C.

3.2 Ergebnisse

3.2.1 Untersuchung von Transmissionsgittern in Lithiumniobat-Kristallen

Mit Hilfe der in Abschn. 3.1.2 beschriebenen experimentellen Methoden werden die Amplitude $|E_{SC}|$ und die Phase Φ des komplexen Raumladungsfeldes für alle verwendeten

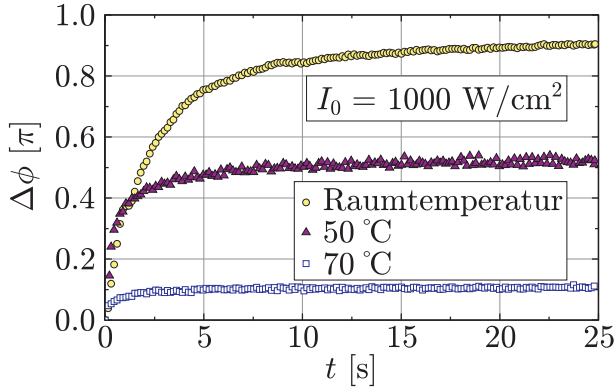


Abbildung 3.9: Lichtinduzierte Polarisationsdrehung bei drei verschiedenen Temperaturen der Probe für eine feste Intensität von 1000 W/cm^2 . Sehr deutlich erkennt man ein Abnehmen der Sättigungswinkeländerung mit steigender Temperatur.

Intensitäten und Periodenlängen bestimmt. Eine Übersicht der Ergebnisse ist in Abb. 3.10 gezeigt.

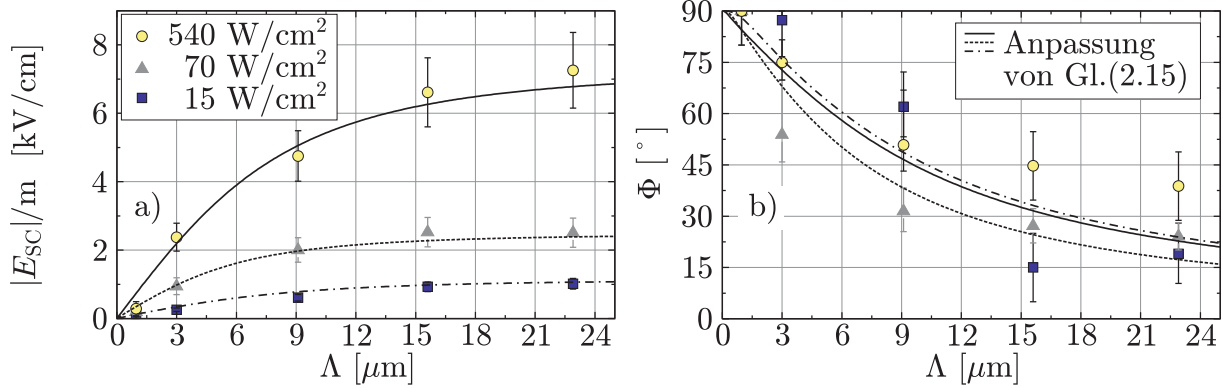


Abbildung 3.10: Übersicht der Ergebnisse zur Bestimmung des komplexen Raumladungsfeldes an Hand von Amplitude $|E_{SC}|$ (a) und Phase Φ (b) in Abhängigkeit von der Periodenlänge Λ des verwendeten Lichtmusters. Zu beachten ist, dass die Amplitude des Raumladungsfeldes normiert auf den Modulationsgrad m des Interferenzmusters angegeben wird. Es wurden exemplarisch drei Intensitäten ausgewählt, um einen Eindruck der Intensitätsabhängigkeit der gemessenen Größen zu vermitteln. Die Linien in beiden Teilen der Abbildung entsprechen einer Anpassung von Gl. (3.2) an das gemessene komplexe Raumladungsfeld. Dabei gehört die durchgezogene/gestrichelte/gestrichpunktete Linie zu dem Wertepaar $(1.2 \text{ kV/cm} \mid 0.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}) / (2.5 \text{ kV/cm} \mid 3.6 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}) / (7.4 \text{ kV/cm} \mid 7.9 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3})$

Auffallend ist hier, dass die Gitteramplitude (Abb. 3.10a) recht stark von der Intensität abhängt, während der Verlauf der Phase zwischen Licht- und Raumladungsmuster für alle Intensitäten ähnlich ist.

Die in der Abbildung gezeigten Fehlerbalken entsprechen einer geschätzten Messungengenauigkeit von 15%. Bei den Messungen der Phase, die mit der GTT durchgeführt wurden,

konnte zusätzlich die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse für die Bestimmung des Fehlers hinzugezogen werden. Nach dem Schreiben eines Gitters bis zur Sättigung kann die kurzzeitige Phasenverschiebung $\varphi(t)$ mehrfach angewandt werden, so dass sich der Mittelwert von Φ und die mittlere quadratische Abweichung sinnvoll bestimmen lassen.

Die Bestimmung der Konzentration N an photoanregbaren Ladungsträgern und des photovoltaischen Feldes E_{phv} erfolgt durch Anpassung der Gleichung

$$\frac{E_{\text{SC}}}{m} = \frac{E_{\text{phv}}}{1 - i 2\pi\epsilon_z\epsilon_0 E_{\text{phv}} / (e\Lambda N)} \quad (3.2)$$

an die Daten. Dabei entspricht Gl. (3.2) exakt der Beziehung (2.16), wobei hier das raumladungsbegrenzte Feld $E_{q'}$ explizit ausgeschrieben wurde, um zu verdeutlichen, dass es bei der Anpassung bloß zwei freie Parameter gibt: das volumenphotovoltaische Feld E_{phv} und die Konzentration umverteilter Ladungsträger N . Mit der hier beschriebenen Analyse erhält man also für jeden Datensatz bei fester Intensität I_0 ein Wertepaar $(E_{\text{phv}}|N)$, und insgesamt somit die Intensitätsabhängigkeit beider Größen. Diese ist in Abb. 3.11 gezeigt.

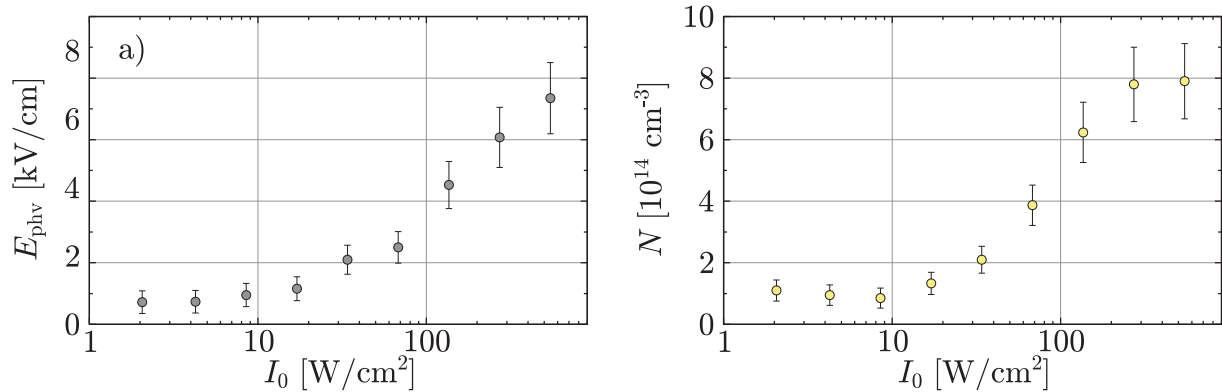


Abbildung 3.11: Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes E_{phv} und der Konzentration an photoanregbaren Ladungsträgern N , beides in halblogarithmischer Darstellung. Beide Größen wurden durch Anpassung von Gl. (3.2) an die experimentellen Ergebnisse der Messungen des komplexen Raumladungsfeldes bestimmt. Sowohl E_{phv} als auch N nehmen mit wachsender Intensität zu. Die eingezeichneten Fehlerbalken ergeben sich aus der relativen Ungenauigkeit der Anpassung.

3.2.2 Sénarmont-Kompensation

Obwohl das Mess- und Auswertungsverfahren für die Experimente bei Raumtemperatur und bei höheren Temperaturen gleich sind, sollen die Ergebnisse in den folgenden beiden Abschnitten separat dargestellt werden. Dies geschieht zum einen aus Gründen der

Übersicht, zum anderen weil der Schwerpunkt der beiden Experimente leicht verschieden ist.

3.2.2.1 Zeitaufgelöste Messungen bei Raumtemperatur

Mit Hilfe der in Abschn. 3.1.3.2 vorgestellten Methode der zeitaufgelösten Sénarmont-Messungen werden das volumenphotovoltaische Feld E_{phv} , der volumenphotovoltaische Koeffizient β und die Photoleitfähigkeit σ_{photo} unter Verwendung der Beziehungen (2.30), (2.31), (2.32) bestimmt. Da E_{phv} und β dabei direkt und voneinander unabhängig aus den Messsignalen gewonnen werden, sind beide Größen in Abb. 3.12 zusammen als Funktion der Intensität I_0 des grünen Pumplichts dargestellt. Laut Gl. (2.32) erhält man die

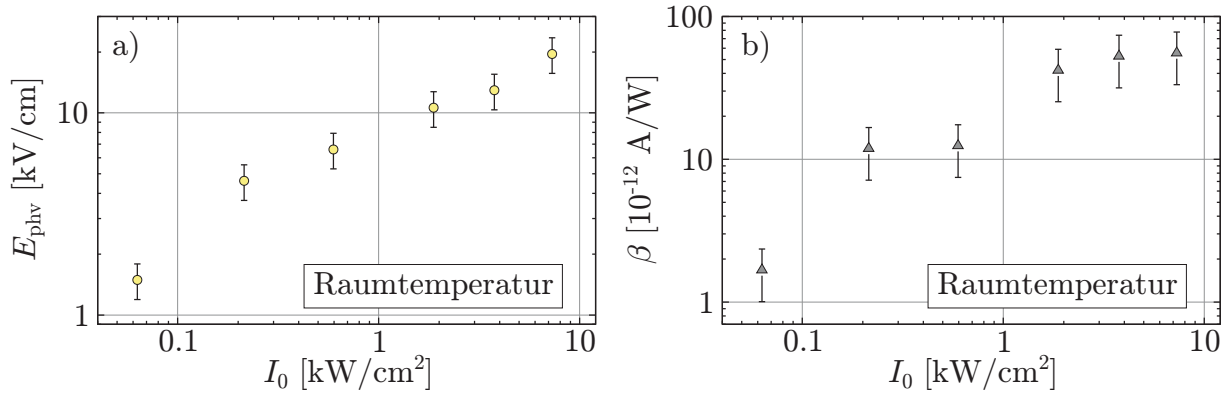


Abbildung 3.12: Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes E_{phv} und des volumenphotovoltaischen Koeffizienten β bei Raumtemperatur in doppelt-logarithmischer Darstellung. Beide Größen wurden mit der zeitaufgelösten Sénarmont-Methode bei Raumtemperatur bestimmt.

Photoleitfähigkeit im Wesentlichen als den Quotienten aus β und E_{phv} . Die Intensitätsabhängigkeit dieser Größe ist in Abb. 3.13 gezeigt.

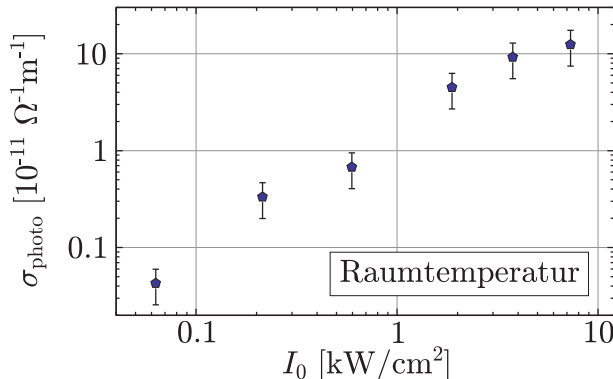
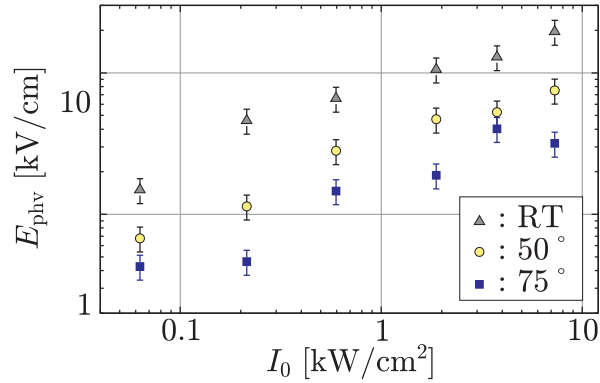


Abbildung 3.13: Intensitätsabhängigkeit der Photoleitfähigkeit σ_{photo} bei Raumtemperatur in doppelt-logarithmischer Darstellung.

3.2.2.2 Zeitaufgelöste Messungen bei erhöhten Temperaturen

Messungen von E_{phv} , β und σ_{photo} , die zu den im vorherigen Abschnitt gezeigten Messungen völlig analog sind, werden bei verschiedenen Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 135°C durchgeführt. Die Intensitätsabhängigkeit der drei photorefraktiven Parameter wird also bei verschiedenen Temperaturen untersucht. In Abb. 3.14 ist das volumenphotovoltaische Feld als Funktion der Intensität exemplarisch für drei verschiedene Temperaturen gezeigt. Man sieht deutlich, dass E_{phv} mit steigender Temperatur abnimmt, der Verlauf mit der Pumpintensität I_0 bei fester Temperatur aber erhalten bleibt. Vom

Abbildung 3.14: Das volumenphotovoltaische Feld E_{phv} als Funktion der Intensität I_0 für drei verschiedene Temperaturen. Es wird deutlich, dass E_{phv} mit steigender Temperatur abnimmt, während der qualitative Verlauf mit der Intensität bei fester Temperatur aber in etwa erhalten ist.



grundsätzlichen Verhalten her ähnlich, aber weniger klar, ist die Temperaturabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Koeffizienten (Abb. 3.15a). Die Photoleitfähigkeit σ_{photo} ändert sich nur schwach mit der Temperatur (Abb. 3.15b).

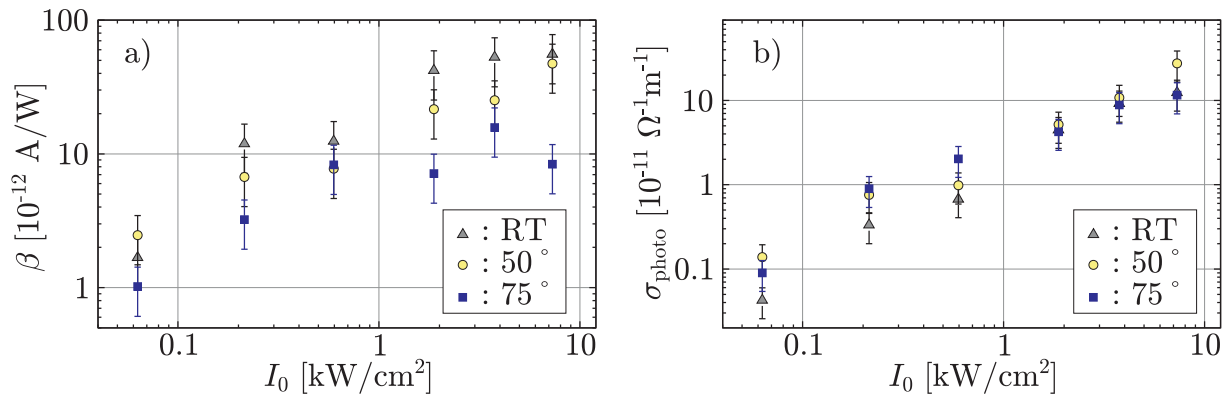


Abbildung 3.15: Volumenphotovoltaischer Koeffizient β und Photoleitfähigkeit σ_{photo} als Funktion der Intensität I_0 für drei verschiedene Temperaturen. Ähnlich dem volumenphotovoltaischen Feld zeigt auch β den Trend, mit steigender Temperatur zu sinken. Allerdings sind die Schwankungen in der Temperaturabhängigkeit relativ groß. Die Photoleitfähigkeit hängt nur relativ schwach von der Temperatur ab.

3.3 Diskussion

3.3.1 Untersuchung von Transmissionsgittern in Lithiumniobat-Kristallen

3.3.1.1 Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes

Die in Abbildung 3.11a gezeigte Abhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes von der Gesamtintensität I_0 kann nicht im Rahmen des Ein-Zentren-Modells des Ladungstransports verstanden werden. Dieses sagt ein konstantes volumenphotovoltaisches Feld voraus, da sowohl der volumenphotovoltaische Strom als auch die Photoleitfähigkeit linear von der Intensität abhängen. Ein mit der Intensität ansteigendes volumenphotovoltaisches Feld kann erklärt werden durch einen superlinearen Anstieg des volumenphotovoltaischen Stromes j_{phv} mit der Intensität, durch eine sublineare Intensitätsabhängigkeit der Photoleitfähigkeit σ_{photo} , oder durch ein Zusammenspiel beider Faktoren. Im Rahmen der Untersuchungen zu photorefraktiven Gittern in dieser Arbeit kann diese Frage zunächst nicht eindeutig geklärt werden, da weder j_{phv} noch σ_{photo} unabhängig gemessen wurden. Allerdings liefern die Ergebnisse der Experimente mittels der Sénarmont-Methode weitere Informationen (siehe Abschn. 3.3.2). Dennoch lohnt sich bereits an dieser Stelle eine nähere Betrachtung der Intensitätsabhängigkeit $E_{\text{phv}}(I_0)$.

In Abb. 3.16 sind die Daten zur Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes gezeigt, zusammen mit der Anpassung der phänomenologischen Beziehung

$$E_{\text{phv}}(I_0) = aI_0^b \quad (3.3)$$

an die Messpunkte, die zur Charakterisierung der Intensitätsabhängigkeit dient. Der Skalierungsfaktor a hat dabei keine physikalische Relevanz und wird daher im Folgenden nicht betrachtet. Die Anpassung ergibt für den Exponenten b den Wert $b = 0.49 \pm 0.03$. Das

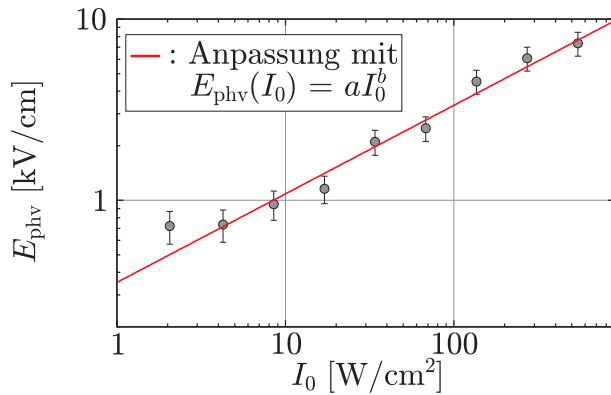


Abbildung 3.16: Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes, bestimmt aus Messungen der Amplitude photorefraktiver Gitter, in doppelt-logarithmischer Darstellung. Zusätzlich zu den Messdaten ist eine Anpassung der Beziehung (3.3) an die Messergebnisse eingezeichnet, die zur Charakterisierung der Intensitätsabhängigkeit und zum Vergleich mit anderen Experimenten dient.

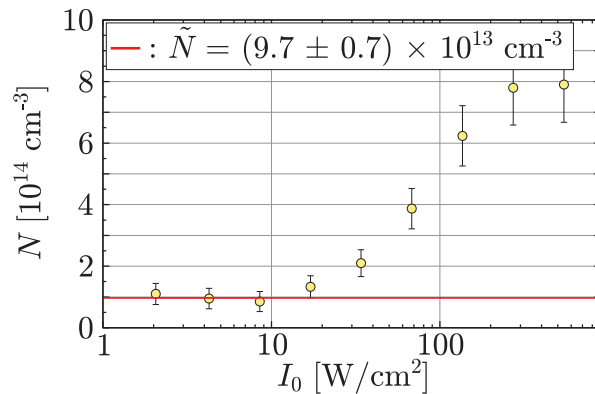
volumenphotovoltaische Feld steigt also in etwa mit der Wurzel der Gesamtintensität, was sehr nah an dem in [44] genannten Wert liegt. Eine weitergehende Diskussion der Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes findet sich in Abschn. 3.3.2.

3.3.1.2 Intensitätsabhängigkeit der Konzentration photoanregbarer Ladungsträger

Das erstaunlichste Resultat der Untersuchungen zu photorefraktiven Gittern ist die Intensitätsabhängigkeit der Konzentration N photoanregbarer Ladungsträger, wie sie in Abb. 3.11b gezeigt ist. Weder das Ein-Zentren-Modell noch das Zwei-Zentren-Modell sind in der Lage, diesen experimentellen Befund zu erklären. In beiden Fällen geht man von einer festen Anzahl an Elektronen aus, die unverteilt werden, und so Raumladungsfelder erzeugen können. Um ein Anwachsen der Anzahl an Elektronen mit der Beleuchtungsstärke zu erklären, muss das Bandschema des Zwei-Zentren-Modells erweitert werden. Detaillierte Ausführungen dazu finden sich weiter unten in Kap. 5. Dennoch soll der in Abb. 3.11b gezeigte Graph hier genauer diskutiert werden.

Zunächst ist für kleine Intensitäten unterhalb von 10 W/cm^2 kein Anstieg von N zu beobachten. Es ist sinnvoll, sich klarzumachen, dass diese Daten im Wesentlichen von den Messungen der Gitteramplitude bei den kleinsten Periodenlängen und den entsprechenden Intensitäten stammen. In diesen Fällen sind die Gitteramplituden zwar klein, aber immer noch deutlich messbar. Falls es also auch im Bereich $I_0 = 1 - 10 \text{ W/cm}^2$ eine Änderung von N gäbe, wäre sie detektierbar und würde sich in den Daten widerspiegeln. Die Tatsache, dass N in diesem Intensitätsbereich konstant erscheint, kann mit einem intensitätsunabhängigen Anteil von N erklärt werden. Dieser Anteil kann als die Konzentration photoanregbarer Elektronen angesehen werden, die anfänglich in extrinsischen Störstellen gebunden sind.

Abbildung 3.17: Bestimmung des intensitätsunabhängigen Anteils \tilde{N} der Konzentration mit Licht anregbarer Ladungsträger. Durch Anpassung einer Konstanten an die drei Messpunkte bei den kleinsten Intensitäten wird dieser zu $\tilde{N} = (9.7 \pm 0.7) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ bestimmt. Dieser Wert wird als die Anzahldichte der anfänglich in extrinsischen Störstellen gebundenen Ladungsträger interpretiert.



Durch Anpassung einer Konstanten an die Messergebnisse zu den drei kleinsten Intensitäten, wie in Abb. 3.17 gezeigt, erhält man für die Anfangskonzentration \tilde{N} photoanregbarer Elektronen den Wert $\tilde{N} = (9.7 \pm 0.7) \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. Unter der Annahme eines typischen Oxidationsgrades von 10% lässt sich prüfen, ob dies einer realistischen Gesamtkonzentration N^{total} an extrinsischen Störstellen entspricht: $N^{\text{total}} = 10 \times \tilde{N} = 1.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert liegt deutlich unter 1 ppm. Allerdings ist der angenommene Oxidationsgrad mit einer großen Unsicherheit behaftet. Generell ist sehr wenig über den Oxidationsgrad der Restverunreinigungen in undotiertem Lithiumniobat bekannt. Der Gesamtgehalt

an Übergangsmetallen ist nur sehr aufwändig, beispielsweise durch Glimmentladungs-Massenspektroskopie zu bestimmen. Und die Konzentration an Störstellen, aus denen ein Elektron angeregt werden kann, ist in der Regel zu klein, um sie mittels Absorptionsspektroskopie zu messen. In jedem Fall zeigt dieses Ergebnis, dass kommerziell erhältliche Lithiumniobat Kristalle heutzutage einen bemerkenswert hohen Reinheitsgrad aufweisen.

Erwähnenswert ist auch, dass der gleichzeitige Anstieg von E_{phv} und N die Bedingung für Raumladungsbegrenzung verschiebt. Dies erklärt insbesondere, warum einerseits die Gitteramplituden sehr deutlich von der Gesamtintensität I_0 abhängen (Abb. 3.10a), die Abhängigkeit der Phase des Gitters (Abb. 3.10b) jedoch relativ schwach ist: Φ hängt ja vom Verhältnis E_{phv}/N ab (Gl. (2.22)). Wenn beide Größen, die in den Quotienten eingehen, wachsen, kann die Gitteramplitude ansteigen, ohne dass Φ sich stark ändert.

3.3.2 Sénarmont-Kompensation

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der zeitaufgelösten Sénarmont-Messungen bei Raumtemperatur und bei höheren Temperaturen diskutiert. Die Ergebnisse der Messungen bei Raumtemperatur sind geeignet, mit den Resultaten der Untersuchungen photorefraktiver Gitter verglichen zu werden, daher findet deren Diskussion getrennt von der der temperaturabhängigen Messungen statt.

3.3.2.1 Zeitaufgelöste Messungen bei Raumtemperatur

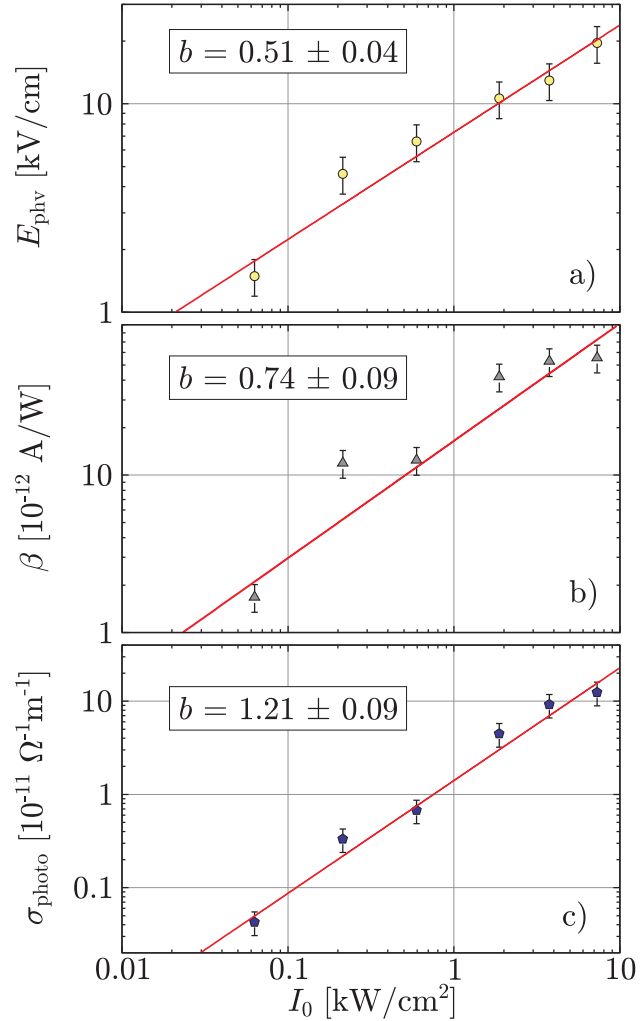
Um die Intensitätsabhängigkeit der untersuchten Größen E_{phv} , β und σ_{photo} zu charakterisieren, wird analog zur Analyse in Abschn. 3.3.1.1 eine Beziehung der Form

$$X = aI_0^b \tag{3.4}$$

angepasst, wobei I_0 in W/cm^2 anzugeben ist, und X stellvertretend für eine der drei betrachteten Größen steht. Die Ergebnisse dieser Anpassung sind in Abb. 3.18 dargestellt. Die aus der Anpassung ermittelte exponentielle Steigung b (Abb. 3.18a) des volumenphotovoltaischen Feldes beträgt $b = 0.51 \pm 0.04$ und liegt damit sehr nah an dem Wert, der mittels Untersuchung photorefraktiver Gitter bestimmt wurde. Beide Ergebnisse sind mit dem in [44] angegebenen Wert von $0.5 - 0.6$ verträglich. Die sublineare Abhängigkeit $E_{\text{phv}}(I_0)$ kann als solider experimenteller Befund angesehen werden, der sowohl von der individuellen Probe als auch vom verwendeten Messverfahren unabhängig ist. Wie bereits in Abschn. 3.3.1.1 erwähnt, ist diese Beobachtung nicht mit dem Ein-Zentren-Modell vereinbar. Mit Hilfe der hier diskutierten Ergebnisse lassen sich weitere Einsichten gewinnen:

Auch der volumenphotovoltaische Koeffizient β hängt sublinear von der Intensität ab (Abb. 3.18b), mit einer exponentiellen Steigung von $b = 0.74 \pm 0.09$. Die volumenphotovoltaische Stromdichte j_{phv} , die sich als Produkt aus β und der Intensität schreiben lässt, wächst damit deutlich stärker als linear mit der Pumpintensität I_0 . Dies ist ein

Abbildung 3.18: Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes E_{phv} (a), des volumenphotovoltaischen Koeffizienten β (b) und der Photoleitfähigkeit σ_{photo} (c) in doppelt-logarithmischer Darstellung. Zusätzlich zu den Messdaten ist für alle drei Größen eine Anpassung der Beziehung (3.4) an die Messergebnisse eingezeichnet. Relevant ist dabei allein die exponentielle Steigung b . Für diese ist bei allen drei Graphen das Ergebnis der Anpassung mit angegeben. Die Intensitätsabhängigkeit von β ist äquivalent zu einer mit der Intensität superlinear ansteigenden volumenphotovoltaischen Stromdichte (siehe Gl. (2.1)). Diese ist der Hauptgrund für die Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes.



weiteres Ergebnis, das sich nicht durch das Ein-Zentren-Modell verstehen lässt, nach welchem $j_{\text{phv}} \propto I_0$ gilt (siehe Gl. (2.1)). Auch andere experimentelle Arbeiten berichten von einem superlinearen Wachstum von j_{phv} [46,47]. Dieses Verhalten kann mit Hilfe des Zwei-Zentren-Modells verstanden werden. Oftmals wird der zu Grunde liegende Mechanismus so verstanden, dass ab einer gewissen Schwellintensität die ansonsten thermisch entleerten flachen Zentren bevölkert werden und beginnen, als Quellen für Ladungsträger zu dienen. Die superlineare Abhängigkeit des volumenphotovoltaischen Stromes kommt dadurch zu Stande, dass den flachen Zentren eine größere volumenphotovoltaische Transportlänge zugerechnet wird. Überschreitet die verwendete Intensität die erwähnte Schwelle, schaltet sich dadurch anschaulich gesprochen ein zusätzlicher, stärkerer Antrieb für den volumenphotovoltaischen Strom ein, der für das beobachtete Verhalten verantwortlich ist.

Allerdings ist dies nicht die einzige Möglichkeit, den superlinearen Anstieg des volumenphotovoltaischen Stroms mit der Intensität zu erklären. Nach Gl. (2.2) geht auch die Konzentration photoanregbarer Elektronen mit in β ein. Die Untersuchungen der pho-

torefraktiven Gitter haben eine Intensitätsabhängigkeit eben dieser Größe gezeigt. Auch dieser Effekt kann einen Beitrag zur Intensitätsabhängigkeit von β liefern. Damit ist die Erklärung über die Aktivierung der flachen Zentren jedoch nicht ausgeschlossen, da im Rahmen der Sénarmont-Messungen nur der gesamte volumenphotovoltaische Koeffizient gemessen werden kann. In jedem Fall erklärt der Anstieg von β mit I_0 die Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes.

Die Photoleitfähigkeit (Abb. 3.18c) wächst leicht superlinear mit der Intensität an. Dies wird so auch innerhalb des Zwei-Zentren-Modells nicht erwartet, dieses sagt eine sublineare Abhängigkeit voraus, sobald die flachen Zentren zum Ladungstransport beitragen. Dies wird von den hier diskutierten Messungen nicht bestätigt. Mit einer intensitätsabhängigen Konzentration an photoanregbaren Elektronen würde nach Gl. (2.4) auch ein superlineares Wachstum der Photoleitfähigkeit einhergehen. Allerdings gilt Gl. (2.4) nur im Ein-Zentren-Modell, das bei den hier verwendeten Intensitäten nicht mehr anwendbar ist.

3.3.2.2 Zeitaufgelöste Messungen bei erhöhten Temperaturen

In Abschn. 3.1.3.3 ist gezeigt worden, dass das volumenphotovoltaische Feld E_{phv} von den drei mit der Sénarmont-Methode untersuchten photorefraktiven Größen die deutlichste Temperaturabhängigkeit aufweist. Diese soll im Folgenden eingehender diskutiert werden. Um die Temperaturabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes bei verschiedenen Intensitäten zu charakterisieren, wird eine Analyse mit Hilfe eines Arrhenius-Gesetzes durchgeführt: Für jeden Satz an Messdaten zu einer festen Pumpintensität I_0 bei verschiedenen Temperaturen T wird der natürliche Logarithmus des volumenphotovoltaischen Feldes als Funktion der inversen Temperatur aufgetragen. An die Daten wird dann eine Funktion der Form

$$E_{\text{phv}}(T) = E_{\text{phv}}^0 \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (3.5)$$

angepasst. In der gewählten halblogarithmischen Darstellung erscheint die Anpassung in Form einer Geraden, wie in Abb. 3.19 gezeigt ist. Relevant für die Auswertung ist die Aktivierungsenergie E_A , die die Stärke der Temperaturabhängigkeit angibt. Der Vorfaktor E_{phv}^0 hat keine physikalische Bedeutung. Auf diese Weise werden die Aktivierungsenergien des volumenphotovoltaischen Feldes für alle verwendeten Intensitäten gewonnen. Das Ergebnis dieser Analyse ist in Abb. 3.20 zusammengefasst. Die durchgezogene Linie in Abb. 3.20 entspricht der fehlergewichteten Anpassung einer Konstanten an alle eingezeichneten Messpunkte. Auf diese Weise erhält man den über alle Intensitäten gemittelten Wert der Aktivierungsenergie $E_a = (0.34 \pm 0.03)$ eV. Der Messpunkt bei der kleinsten Intensität 60 W/cm^2 scheint leicht nach unten auszureißen. Dieses Verhalten erklärt sich dadurch, dass die lichtinduzierte Doppelbrechungsänderung bei dieser Intensität schon

Abbildung 3.19: Arrhenius-Diagramm des volumenphotovoltaischen Feldes als Funktion der inversen Temperatur für drei verschiedene Pumpintensitäten. Die durchgezogenen Linien entsprechen jeweils einer Anpassung von Gl. (3.5) an die Messdaten. Auf diese Weise wird für jeden zu einer Intensität gehörigen Datensatz die Aktivierungsenergie E_a bestimmt. Die Fehlerbalken der einzelnen Messwerte sind aus Gründen der Übersicht nicht eingezeichnet.

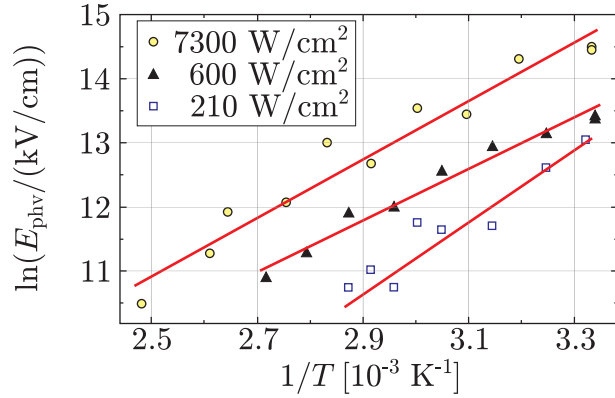
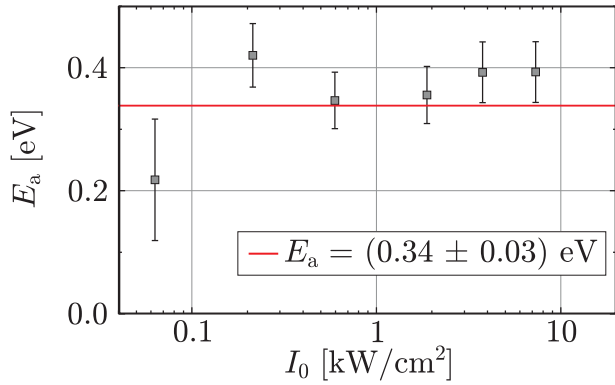


Abbildung 3.20: Bestimmung der mittleren Aktivierungsenergie der Temperaturabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes für alle Intensitäten. Die Anpassung der Konstanten liefert den Wert $E_a = (0.34 \pm 0.03)$ eV. Mit Hilfe dieses Wertes kann die Temperaturabhängigkeit des Feldes auf die flachen Zentren zurückgeführt werden.



bei Raumtemperatur recht klein ist. Bei erhöhten Temperaturen werden die Signale noch kleiner und das Signal-zu-Rausch-Verhältnis schlechter. Daher ist die Messung bei der kleinsten Intensität mit der größten Unsicherheit behaftet.

Die Aktivierungsenergie erlaubt, die für den Ladungstransport dominierenden Defekte zu identifizieren. Die hier ermittelte Aktivierungsenergie von 0.34 eV kann eindeutig den flachen Zentren zugeordnet werden. Die Literaturwerte für deren Aktivierungsenergie streuen relativ stark im Bereich von etwa 0.2–0.6 eV, abhängig von der individuellen Messmethode [30, 71–73]. Alle übrigen Aktivierungsenergien von ebenfalls in Frage kommenden Zentren sind jedoch bekannt und liegen weit darüber. Die thermische Anregung von Elektronen aus Fe^{2+} -Störstellen zeigt zum Beispiel eine Aktivierungsenergie von 1.4 eV [74]. Eine Beteiligung dieses Mechanismus beim Ladungstransport würde man erst bei Temperaturen oberhalb von 220 °C erwarten, und kann für die hier beschriebenen Experimente vollständig ausgeschlossen werden. Auch wäre denkbar, dass Protonen bei höheren Temperaturen im Kristall mobil werden, entlang der lichtinduzierten Raumladungsfelder driften und diese kompensieren. Allerdings müsste sich dann die Aktivierungsenergie der Protonenbeweglichkeit in den temperaturabhängigen Messdaten widerspiegeln. Diese liegt bei etwa 1 eV, daher kann auch dieser Prozess ausgeschlossen werden. Der einzige bekannte Ladungstransfermechanismus in LiNbO_3 , der eine ähnlich kleine Aktivierungsenergie wie

die der flachen Zentren aufweist, ist das Tunneln von Elektronen zwischen Eisenstörstellen mit einer Aktivierungsenergie von 0.28 eV [75]. Dieser Prozess ist aber nur dann relevant, wenn die Dichte an Eisenstörstellen sehr hoch ist, wie es nur bei sehr stark dotierten Kristallen ($c_{\text{Fe}} = 0.25 \text{ wt.}\% \text{ Fe}_2\text{O}_3$ in der Schmelze) der Fall ist.

Im Rahmen dieser Analyse kann allerdings nicht eindeutig geklärt werden, wie genau das Zusammenspiel der flachen Zentren mit erhöhten Temperaturen zu einer Abnahme des volumenphotovoltaischen Feldes führt. Das Zwei-Zentren-Modell legt zusammen mit den im Vorfeld diskutierten Ergebnissen die folgende Betrachtungsweise nahe: Sowohl die Intensitäts- als auch die Temperaturabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes implizieren, dass der in undotierten Kristallen beobachtete photorefraktive Effekt durch die Umverteilung von Elektronen dominiert wird, die aus den flachen Zentren angeregt werden. Allerdings werden Elektronen nicht permanent an die flachen Zentren gebunden. Ein Elektron, das einmal ins Leitungsband angeregt wurde, rekombiniert mit großer Wahrscheinlichkeit zunächst mit einem unbesetzten flachen Zentrum, deren Dichte mehr als hunderttausend Mal größer als die der extrinsischen Störstellen ist. Aufgrund der hohen Dichte der Zentren und der relativ schwachen Bindung der kleinen gebundenen Polaronen, kann es zu Hopping der Elektronen von einem flachen Zentrum zum nächsten kommen. Dieser Transport findet ohne jegliche Vorzugsrichtung statt, es handelt sich also um einen „Random Walk“ [16]. Solange dieser andauert, stehen Elektronen zur Anregung mit Licht aus einem flachen Zentrum zur Verfügung. Die im Vergleich zu den extrinsischen Zentren größere volumenphotovoltaische Transportlänge führt in diesem Fall zu einer Verstärkung des photorefraktiven Effekts. Erst wenn ein Elektron zufällig in die Nähe eines stärker bindenden extrinsischen Zentrums gerät, kann es von diesem eingefangen werden und ist für den Ladungstransport zunächst verloren. Der Hopping-Transport kann thermisch aktiviert sein, so dass Elektronen bei erhöhten Temperaturen im Mittel schneller auf ein stark bindendes Zentrum stoßen, also eine geringere Wahrscheinlichkeit aufweisen, aus einem flachen Zentrum angeregt zu werden. In diesem Bild entspricht der hier bestimmte Wert von $E_a = 0.34 \text{ eV}$ der Aktivierungsenergie des Hopping-Transports, die sehr eng mit der Bindungsenergie der flachen Zentren korreliert ist.

Zusammenfassend kann man also feststellen, dass die hier gezeigten Ergebnisse sehr klar auf die Dominanz der flachen Zentren beim Ladungstransport in undotierten Kristallen hindeuten. Wichtig ist auch, dass dies für den gesamten untersuchten Intensitätsbereich gilt. In allen Fällen hängt das volumenphotovoltaische Feld von der Intensität ab und es zeigt stets eine Temperaturabhängigkeit, dessen Aktivierungsenergie den flachen Zentren zuzuordnen ist. Ein Übergang in Richtung Ein-Zentren-Modell bei niedrigen Intensitäten kann in den hier diskutierten Daten nicht beobachtet werden.

KAPITEL 4

ABSORPTIONSMESSUNGEN IN LITHIUMNIOBAT-KRISTALLEN

Der zweite experimentelle Teil dieser Arbeit befasst sich mit Absorptionsmessungen in undotierten LiNbO_3 -Kristallen. Wie bereits mehrfach erwähnt, ist die statische Absorption kommerziell erhältlicher Kristalle oftmals zu klein, um mit herkömmlicher Absorptionsspektroskopie die Konzentration extrinsischer Störstellen zu messen. Auch mit den hier verwendeten 7 mm langen Proben kann mit dieser Methode kein zuverlässiges Ergebnis erzielt werden. Allerdings zeigen die Kristalle Absorptionsänderungen bei intensiver Beleuchtung mit Dauerstrichlicht. Diese Messergebnisse stellen eine Ergänzung zu den in Kap. 3 vorgestellten Ergebnissen dar und führen zu neuen Erkenntnissen bezüglich des Ladungstransports in undotierten LiNbO_3 -Kristallen (siehe Kap. 5).

Im folgenden werden zunächst die in diesem Teil der Arbeit verwendeten Kristalle vorgestellt, anschließend die experimentellen Methoden erläutert, und die Ergebnisse im Einzelnen vorgestellt und diskutiert.

4.1 Experimentelle Methoden

4.1.1 Untersuchte Kristalle

In diesem Teil der Arbeit wird mit z -Schnitt-Proben gearbeitet. Der Hauptgrund dafür ist, dass bei den Experimenten zur lichtinduzierten Absorption optischer Schaden vermieden werden soll, und daher die Beleuchtung entlang der z -Achse stattfindet. Dementsprechend sind die x - y -Flächen der Proben auf optische Qualität poliert, die Länge der Proben entlang z beträgt 7 mm, um sowohl bei den statischen Absorptionsmessungen, als auch bei den Experimenten zur lichtinduzierten Absorption eine möglichst hohe Empfindlichkeit zu erreichen. Die Probengeometrie bedeutet für die statischen Absorptionsmessungen, dass in jedem Fall ordentliche Polarisation verwendet wird, wie man es für die Bestimmung

der Konzentration an Störstellen ohnehin wählen würde [26].

4.1.2 Lineare Absorptionsspektroskopie

Das Prinzip der linearen Absorptionsspektroskopie ist bereits in Abschn. 2.4.1 erläutert worden. Die im vorherigen Abschnitt beschriebenen Proben werden mit Hilfe des Varian Cary 500-Spektrometers im Wellenlängenbereich 350 – 3300 nm auf ihre Absorption hin untersucht. Dabei werden die Messdaten bezüglich der Fresnel-Reflexionen an den Grenzflächen des Kristalls korrigiert [69].

4.1.3 Lichtinduzierte Absorption mit Dauerstrichlicht

4.1.3.1 Der Messaufbau

Für die Untersuchung lichtinduzierter Absorption in LiNbO_3 wird der in Abb. 4.1 gezeigte Aufbau verwendet. Das grüne Licht der Wellenlänge $\lambda_p = 532 \text{ nm}$ aus einem fre-

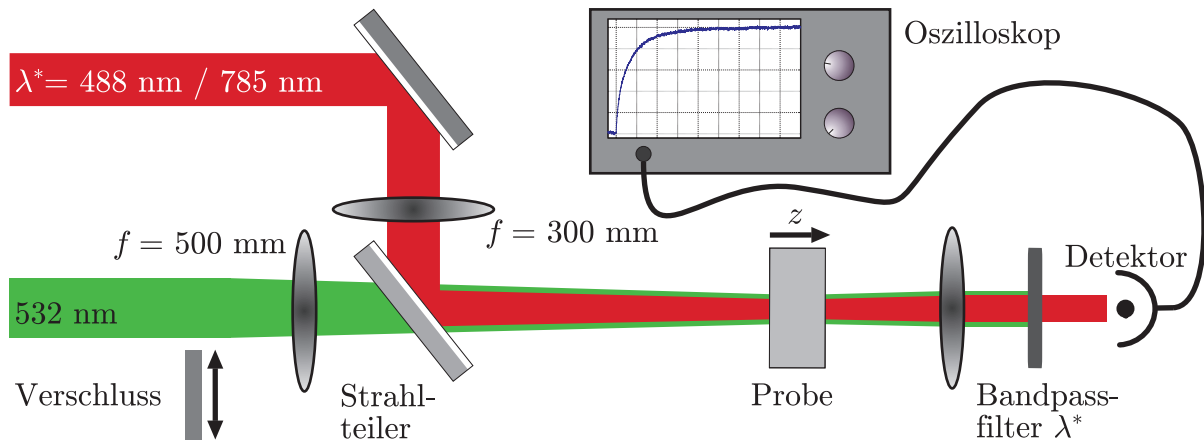


Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau zur Untersuchung der lichtinduzierten Absorptionsänderungen. Diese werden von dem grünen Pumplicht der Wellenlänge $\lambda_p = 532 \text{ nm}$ verursacht. Als Tastlicht dient entweder der Strahl einer Laserdiode ($\lambda^* = 785 \text{ nm}$) oder der eines Argon-Ionen-Lasers ($\lambda^* = 488 \text{ nm}$). Mit Hilfe der zwei Linsen werden Pump- und Tastlicht so auf die Probe fokussiert, dass der Durchmesser des Taststrahls kleiner als der des Pumpstrahls ist. So können die vom Pumplicht erzeugten Absorptionsänderungen zuverlässig detektiert werden. Diese Bedingung ist nur innerhalb der Rayleighlänge des Taststrahls erfüllt. Diese beträgt 3 mm und ist mit der effektiven Wechselwirkungslänge l^* der beiden Strahlen gleichzusetzen.

quenzverdoppelten Nd:YAG-Laser (Coherent VERDI) mit der maximalen Ausgangsleistung 5 W dient der Erzeugung der Absorptionsänderungen. Licht der Wellenlängen λ^*

dient der Detektion der Absorptionsänderungen. Dieses Tastlicht wird von einer Laserdiode ($\lambda^* = 785 \text{ nm}$), bzw. von einem Argon-Ionen-Laser ($\lambda^* = 488 \text{ nm}$) geliefert. Um das Pumplicht schnell an- und ausschalten zu können, wird ein elektromechanischer Verschluss verwendet, dessen Verschlusszeit kleiner als $100 \mu\text{s}$ ist. So kann der Zeitverlauf der Absorptionsänderungen zuverlässig bis in den Millisekundenbereich verfolgt werden. Sowohl das Pump- als auch das Tastlicht werden auf die Probe fokussiert. Für das Pumplicht wird eine Linse der Brennweite 500 mm verwendet. Um das Tastlicht stärker als das Pumplicht fokussieren zu können, wird es von einer Linse der Brennweite 300 mm gebündelt. So erreicht man ein Verhältnis der $1/e^2$ -Radien der beiden Strahlen von etwa 0.6 . Die doppelte Rayleighlänge des Taststrahls beträgt etwa 3 mm . Innerhalb der doppelten Rayleighlänge ändert sich der Radius des Taststrahls per Definition um nicht mehr als einen Faktor $\sqrt{2}$ und bleibt damit kleiner als der Pumpstrahl, dessen Rayleighlänge deutlich größer ist. Diese Bedingung muss erfüllt sein, damit das Tastlicht die vom Pumplicht erzeugten Absorptionsänderungen zuverlässig detektieren kann. Die doppelte Rayleighlänge von 3 mm ist daher die effektive Wechselwirkungslänge l^* der beiden Strahlen.

Mehrere Bandpassfilter, in deren Transmissionsbereich λ^* fällt, trennen das Pump- und das Tastlicht vor dem Detektor. Dieser wird mittels zweier Speicheroszilloskope ausgelesen. Die Verwendung zweier Oszilloskope erhöht die Zeitauflösung und erlaubt gleichzeitig eine ausreichende Gesamtdauer der Messung.

Die Pumpintensität wird im Bereich $4 - 48 \text{ kW/cm}^2$ variiert. Für noch kleinere Intensitäten treten bei beiden Tastwellenlängen keine messbaren Signale mehr auf.

4.1.3.2 Aufnahme und Auswertung der Signale

Die lichtinduzierten Absorptionsänderungen werden sowohl bezüglich ihrer Amplitude als auch ihres Zeitverlaufs untersucht. Es wird stets der Zerfall der lichtinduzierten Absorptionsänderung betrachtet. Das bedeutet, dass der Pumplaser nur kurzzeitig ($< 0.1 \text{ s}$) angeschaltet wird. Ein weiterer – in Abb. 4.1 aus Gründen der Übersicht nicht eingezeichneter – Detektor zeichnet die Ausgangsintensität des Pumplichts auf. Dies dient dazu, beim Schließen des Verschlusses mit der abfallenden Flanke des Signals die Messung des Oszilloskops auszulösen. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 4.2 der zeitliche Verlauf der Transmission des Tastlichts $\lambda^* = 785 \text{ nm}$ bei der höchsten Pumpintensität $I_0 = 48 \text{ kW/cm}^2$ zusammen mit dem Monitorsignal des Pumplichts gezeigt. Die beschriebene Prozedur liefert eine zeitliche Referenz für alle Messungen. Auf diese Weise können sehr leicht mehrere Signale nacheinander aufgenommen und anschließend gemittelt werden. Bei den höchsten Intensitäten werden typischerweise 30 Signale gemittelt, im unteren Intensitätsbereich bis zu 120 . In Abb. 4.3 sind zwei Beispiele für jeweils ein einzelnes und ein gemitteltetes Signal gezeigt, um den Effekt der Mittelung zu verdeutlichen. Aus der Abbildung wird deutlich, dass das Mitteln über viele Signale im Fall hoher Intensitäten das Rauschen eines bereits messbaren Signals verringert. Im Fall kleiner Intensitäten erhöht die Mittelwertbildung

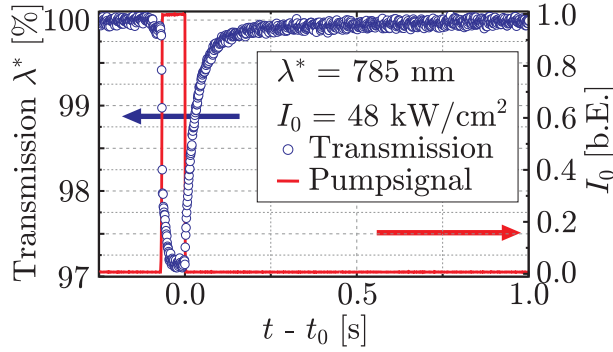


Abbildung 4.2: Zeitlicher Verlauf eines gemittelten Transmissionssignals ($\lambda^* = 785 \text{ nm}$, linke Skala) und des kurzzeitig eingeschalteten Pumplichts (rechte Skala). Das Ausschalten des Pumplichts definiert den zeitlichen Nullpunkt der Messung des Zerfalls der Absorptionsänderung.

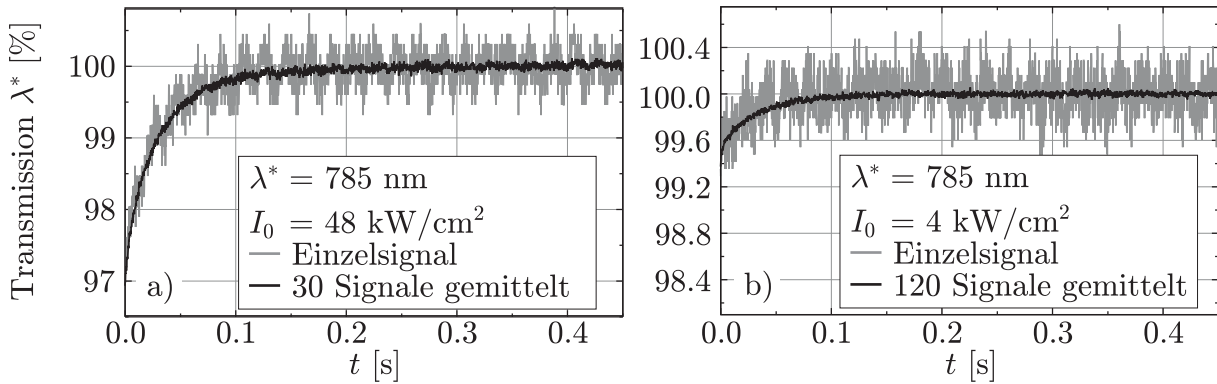


Abbildung 4.3: Jeweils ein einzelnes und ein über mehrere Messungen gemitteltes Transmissionssignal. Einerseits wird deutlich, dass im Fall hoher Intensitäten (a) die Mittelung das Signal-Rausch-Verhältnis deutlich verbessert. Zusätzlich führt sie im Fall kleiner Intensitäten (b) zu einer erhöhten Empfindlichkeit.

die Empfindlichkeit des Verfahrens, da ein einzelnes Signal – wie zum Beispiel das in Abb. 4.3b gezeigte – kaum aufzulösen ist.

Bei bekannter Wechselwirkungslänge l^* können aus den Transmissionssignalen, wie sie in Abb. 4.3 gezeigt sind, die lichtinduzierten Änderungen α_{li} des Absorptionskoeffizienten bei der jeweiligen Tastwellenlänge direkt berechnet werden. Mit T^* sei die Transmission der Probe für das Tastlicht normiert auf den Wert ohne Beleuchtung bezeichnet. Es gilt dann die Beziehung

$$\alpha_{\text{li}} = \ln [1/T^*(t)] / l^* . \quad (4.1)$$

Mit Hilfe von Gl. (4.1) werden für beide Tastwellenlängen und alle Intensitäten im Bereich $4 - 48 \text{ kW/cm}^2$ die Zerfallskurven $\alpha_{\text{li}}(t)$ bestimmt. Zusätzlich werden diese Messungen an verschiedenen Positionen der Probe durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse zu testen.

4.2 Ergebnisse

4.2.1 Lineare Absorptionsspektroskopie

In Abb. 4.4 sind die Ergebnisse der Messung der statischen Absorption der 7 mm langen Proben gezeigt. Die Reflexionskorrektur ist für diese Daten bereits durchgeführt. Es wurden zwei Spektren aufgenommen. Teil a) der Abbildung zeigt das gesamte Spektrum

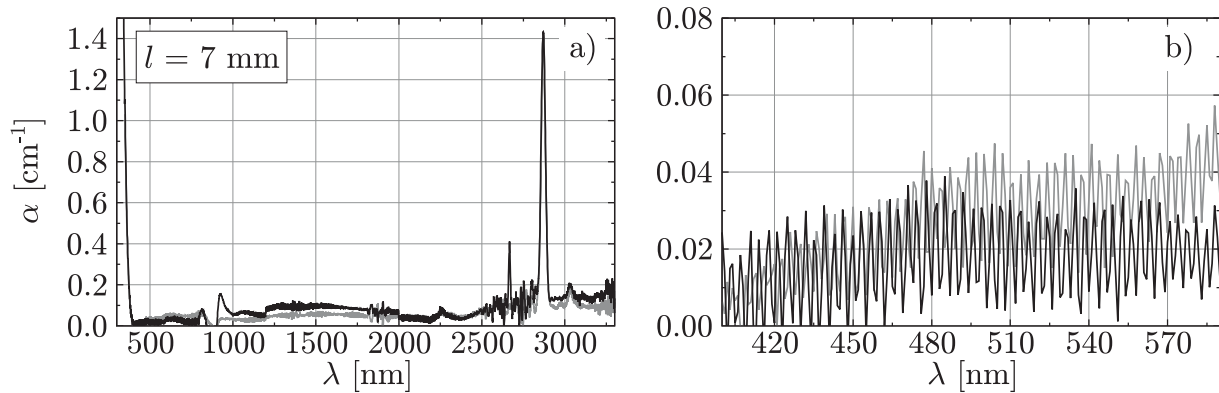


Abbildung 4.4: Absorptionsspektrum einer 7 mm langen z -Schnitt-Probe, wie sie auch für die Experimente zur lichtinduzierten Absorption verwendet wird. Teil a) der Abbildung zeigt das gesamte Spektrum im Bereich 300–3300 nm. Deutlich ist die Bandabsorption bei kleinen Wellenlängen und die starke OH-Absorptionsbande bei etwa 2800 nm zu erkennen. Der rechte Teil b) der Abbildung zeigt einen Ausschnitt des Spektrums im sichtbaren Bereich (400–590 nm). Hier ist das Rauschen der Signale vergleichbar mit der Signalhöhe.

im Bereich 300 – 3300 nm, in Teil b) ist nur der Bereich zwischen 400 nm und 590 nm gezeigt. Man erkennt, dass das Rauschen des Signals in etwa genauso groß ist wie die Signalhöhe selbst.

4.2.2 Lichtinduzierte Absorption mit Dauerstrichlicht

Die Resultate der zeitabhängigen Messungen der lichtinduzierten Absorptionsänderungen sind für beide Tastwellenlängen in Abb. 4.5 dargestellt. Es wurden jeweils Messungen bei drei verschiedenen Intensitäten ausgewählt. Um die Messdaten zu charakterisieren und vergleichen zu können, werden gestreckt-exponentielle Zerfallsfunktionen [76] an die Datenpunkte angepasst. Für den Fall $\lambda^* = 785$ nm wird eine Funktion der Form

$$\alpha_{\text{li}}^{785}(I_0, t) = \alpha_{\text{li}}^{785}(I_0) \exp(-(t/\tau)^g) \quad (4.2)$$

verwendet. Dabei steht der intensitätsabhängige Faktor vor der Exponentialfunktion für die Amplitude der Absorptionsänderung, τ ist die Zeitkonstante des Zerfalls, und der

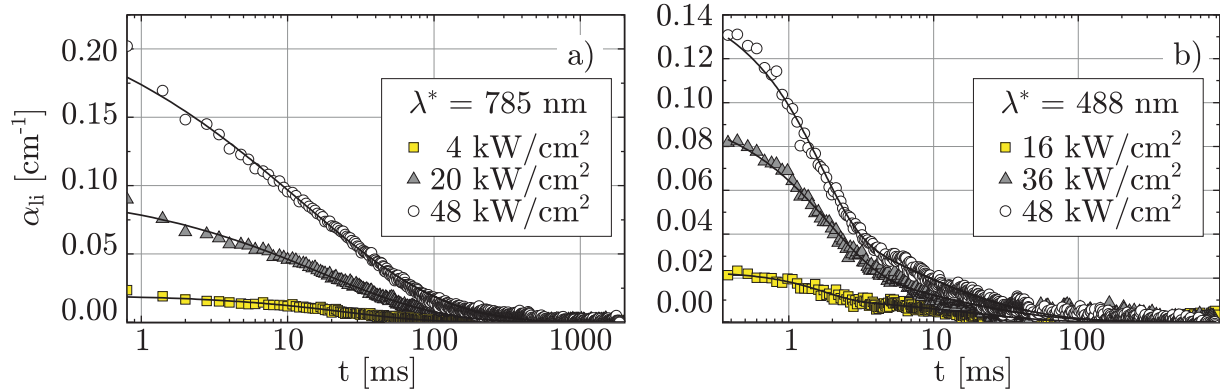


Abbildung 4.5: Mit Hilfe der Gl. (4.1) berechnete Absorptionsänderungen als Funktion der Zeit. In Teil a) der Abbildung sind drei Messungen bei der Tastwellenlänge 785 nm gezeigt, in Teil b) entsprechend für $\lambda^* = 488$ nm. Die durchgezogenen Linien entsprechen jeweils Anpassungen von Gl. (4.2) (Teil a), bzw. Gl. (4.3) (Teil b).

Exponent g sorgt für das zeitlich-gestreckte Verhalten. Im Fall $\lambda^* = 488$ nm werden die Messdaten mit einer Überlagerung zweier gestreckt-exponentieller Funktionen beschrieben:

$$\alpha_{\text{li}}^{488}(I_0, t) = \alpha_{\text{li}}^{488,1}(I_0) \exp[-(t/\tau_1)^{g_1}] + \alpha_{\text{li}}^{488,2}(I_0) \exp[-(t/\tau_2)^{g_2}]. \quad (4.3)$$

Für die spätere Analyse und Diskussion sind vor allem die Gesamtamplituden der Absorptionsänderungen relevant. Diese sind in Abb. 4.6 für beide Tastwellenlängen als Funktion der Pumpintensität I_0 gezeigt. Für beide Tastwellenlängen ist deutlich ein li-

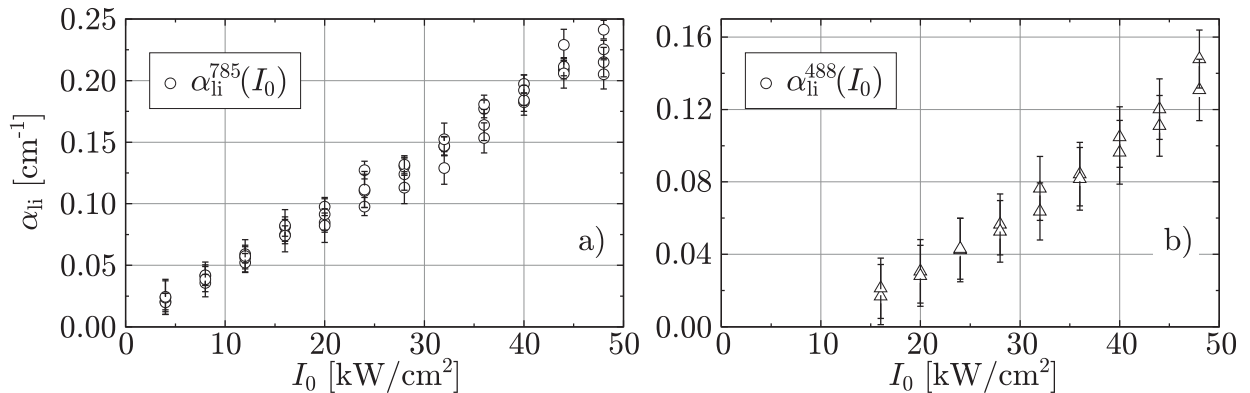


Abbildung 4.6: Amplituden der lichtinduzierten Absorptionsänderungen bei den beiden Tastwellenlängen $\lambda^* = 785$ nm (Teil a) und $\lambda^* = 488$ nm (Teil b). Es wurde jeweils an mehreren Positionen in der selben Probe gemessen, für $\lambda^* = 785$ nm an vier verschiedenen Orten, für $\lambda^* = 488$ nm an zwei. Die Amplituden sind direkt aus den Messsignalen abgelesen. Für beide Tastwellenlängen ist die Abhängigkeit von der Pumpintensität linear.

nearer Anstieg der Amplitude der Absorptionsänderung zu erkennen. Für die Daten, die bei der Tastwellenlängen $\lambda^* = 785$ nm aufgenommen wurden, liegt der höchste gemessene Wert der Absorptionsänderung bei knapp 25 cm^{-1} . Im Fall $\lambda^* = 488$ nm liegt der Maximalwert bei etwa 15 cm^{-1} .

Die weiteren zwei Parameter, die den zeitlichen Zerfall der Absorptionsänderung charakterisieren, zeigen keine ausgeprägte Abhängigkeit von der Pumpintensität. Lediglich bei kleinen Intensitäten, bei denen schwächere Signale auftreten, wird die Streuung der Werte bei Wiederholung der Messung größer. In Tab. 4.1 sind die Mittelwerte der Zeitkonstanten und Streckungskoeffizienten für beide Tastwellenlängen aufgelistet. Die angegebenen Unsicherheiten wurden auf folgende Weise bestimmt: Ein einzelner Messwert bei fester Intensität I_0 wird durch die Anpassung von Gl. (4.2), bzw. (4.3) an ein gemittelttes Signal gewonnen. Der relative Fehler dieses Messwerts wird als die mittlere relative Abweichung zwischen der Anpassungskurve und jedem einzelnen, nicht gemittelten Signal gewonnen. Aus allen Messwerten zu allen Intensitäten werden dann die fehlergewichteten Mittelwerte und deren mittlere quadratische Abweichungen berechnet. Diese Werte sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der Ergebnisse für die Zeitkonstanten und Streckungskoeffizienten der Zerfälle der lichtinduzierten Absorptionsänderung.

λ^* : 785 nm		λ^* : 488 nm	
τ	$(23.3 \pm 7.2) \text{ ms}$	τ_1	$(6.1 \pm 2.4) \text{ ms}$
		τ_2	$(1.8 \pm 0.2) \text{ ms}$
g	(0.65 ± 0.15)	g_1	(0.47 ± 0.05)
		g_2	(1.67 ± 0.27)

4.3 Diskussion

4.3.1 Lineare Absorptionsspektroskopie

Die in Abb. 4.4 gezeigten Messdaten lassen es nicht zu, die Konzentration an Restverunreinigungen der verwendeten Probe an Hand der Absorption zu bestimmen. Das Rauschen überwiegt im relevanten sichtbaren Spektralbereich die Signalhöhe. Der Grund dafür ist die begrenzte Empfindlichkeit der Messmethode. Die Absorption der Kristalle im sichtbaren Spektralbereich ist sehr klein. Zusätzlich weisen die in der Reflexionskorrektur verwendeten Sellmeierkoeffizienten eine gewisse Unsicherheit auf, die die Empfindlichkeit der Methode zusätzlich begrenzt. Bei ausreichend großen Absorptionskoeffizienten arbeitet das verwendete Spektrometer zuverlässig, wie man beispielweise an der starken OH-Absorptionsbande bei etwa 2800 nm in Abb. 4.4a sieht [77, 78]. Hier liefern die beiden gezeigten Messreihen konsistente Ergebnisse.

Läßt man die Unsicherheit auf Grund der Reflexionskorrektur außen vor, kann man die in Abb. 4.4b gezeigten Messdaten zur Abschätzung der Nachweisempfindlichkeit des Verfahrens heranziehen. In diesem Sinne sind mit den hier verwendeten Proben Absorptionskoeffizienten kleiner als 0.02 cm^{-1} nicht mehr aufzulösen. Dies kann gleichzeitig als die obere Grenze der durch Verunreinigungen verursachten Absorption der hier verwendeten Proben angesehen werden. Um eine ungefähre Vorstellung der zugehörigen Konzentration an extrinsischen Verunreinigungen zu erhalten, wird der Absorptionswirkungsquerschnitt der Fe^{2+} -Störstellen verwendet. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind auch andere Elemente im Kristall vorhanden, die zur Absorption im Sichtbaren beitragen. Für eine Abschätzung genügt aber die einfache Sichtweise, dass Eisen die dominierende Verunreinigung ist. Mit dem Wirkungsquerschnitt $S_1^{477} = 4.6 \times 10^{-18} \text{ cm}^2$ erhält man für die Obergrenze der Konzentration an Restverunreinigungen $\tilde{N} = 4.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Dieser Wert liegt mehr als eine Größenordnung über dem in Abschn. 3.3.1.2 angegebenen Wert. Diese Diskrepanz kann man dadurch erklären, dass es sich bei dem hier angegebenen Wert nur um eine obere Grenze handelt und außerdem in beiden Fällen verschiedene Proben verwendet wurden, die nicht notwendigerweise Restverunreinigungen in gleichen Konzentrationen aufweisen. Darüberhinaus ist die Methode, auf welcher der in Abschn. 3.3.1.2 genannte Wert basiert, zwar deutlich aufwändiger als herkömmliche Absorptionsspektroskopie, gleichzeitig aber auch empfindlicher und unabhängig von Reflexionen an den Grenzflächen der Probe. Weiterhin ist denkbar, dass die Absorption im sichtbaren Bereich nicht allein durch Prozesse zu Stande kommt, bei denen Elektronen aus Störstellen ins Leitungsband angeregt werden und zur Umverteilung zur Verfügung stehen. Bei der Bestimmung der Konzentration der photoanregbaren Ladungsträger mittels der Untersuchung photorefraktiver Gitter wird aber allein dieser Wert gemessen. Insofern ist zu erwarten, dass eine Konzentrationsbestimmung mittels Absorptionsspektroskopie gerade bei sehr schwachen Absorptionen, die Konzentration an photoanregbaren Elektronen eher überschätzt.

4.3.2 Lichtinduzierte Absorption mit Dauerstrichlicht

Die Untersuchung lichtinduzierter Absorptionsänderungen, die durch Dauerstrichlicht verursacht werden, liefert drei wichtige Befunde: Die lichtinduzierten Absorptionsänderungen zerfallen gestreckt-exponentiell mit der Zeit. Die Amplituden der Absorptionsänderungen sind deutlich größer als die statische Absorption der Kristalle im sichtbaren Spektralbereich, und die Intensitätsabhängigkeit der Amplituden ist linear. Diese Resultate werden in den folgenden zwei Abschnitten im Detail diskutiert.

4.3.2.1 Zeitverlauf der lichtinduzierten Absorptionsänderungen

Lichtinduzierte Absorptionsänderungen in LiNbO_3 mit gestreckt-exponentiellen Zeitverläufen sind aus der Literatur wohlbekannt [41,43,76,79–81]. Die detaillierte Analyse in [76] führt das gestreckt-exponentielle Zeitverhalten auf die räumliche Unordnung des Materials zurück: Flache und tiefe Zentren sind in zufälliger Art und Weise relativ zueinander

angeordnet. Außerdem sind ihre Konzentrationen stark verschieden. Gleichzeitig hängt die Wahrscheinlichkeit für die Rekombination mit einem tiefen Zentrum für ein Elektron, das auf einem flachen Zentrum lokalisiert ist, von der sechsten Potenz des Abstandes zum nächstgelegenen tiefen Zentrum ab [76]. Dadurch variiert auch die Lebensdauer eines Elektrons in einem flachen Zentrum sehr stark mit der Distanz zum nächsten tiefen Zentrum. Hätten alle Elektronen, die nach Beleuchtung mit dem Pumplicht die flachen Zentren bevölkern und zur lichtinduzierten Absorption beitragen, die selbe Rekombinationswahrscheinlichkeit, würde man einen einfachen exponentiellen Zerfall der lichtinduzierte Absorption mit der Zeit erwarten. Da man es aber vielmehr mit einem Spektrum an Rekombinationswahrscheinlichkeiten – und damit auch Lebensdauern – zu tun hat, beobachtet man viel mehr eine Überlagerung vieler einfach-exponentieller Zerfälle. Diese Überlagerung erscheint dann effektiv als gestreckte Exponentialfunktion. Dieses Charakteristikum ist demnach eine Folge der Unordnung des Materials und der zufälligen Anordnung von Störstellen. In diesem Bild kann die gemessene charakteristische Zeit τ (siehe Gl. (4.2)) als die mittlere Lebensdauer eines Elektrons in einem flachen Zentrum verstanden werden. Der Wert des Streckungs-Exponent g beinhaltet im Allgemeinen keine direkte physikalische Information.

Die Tatsache, dass wir in den hier vorgestellten Experimenten zur lichtinduzierten Absorption ebenfalls gestreckt-exponentielle Zeitverläufe beobachten, zusammen mit dem Befund, dass die Amplituden der Absorptionsänderung bei 785 nm deutlich größer sind als bei 488 nm, kann also damit erklärt werden, dass die Beleuchtung durch das Pumplicht zu einer Bevölkering der flachen Zentren führt und dass die Rekombination mit den tiefen Zentren die oben beschriebene Abhängigkeit vom Abstand zum nächsten Rekombinationszentrum aufweist. Die Ergebnisse für τ und g bei der Tastwellenlänge $\lambda^* = 785$ nm lassen sich mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen vergleichen. In [43, 81] wird von einem Streckungsexponent von etwa 0.3 und charakteristischen Zeiten in der Größenordnung weniger Millisekunden berichtet. Allerdings wurde in beiden Fällen gepulstes Pumplicht verwendet, und die Ergebnisse dieser Arbeiten werden mit Hilfe dominierender Zwei-Photonen-Absorption erklärt. Es ist denkbar, dass die dabei auftretenden mobilen Löcher im Valenzband den Rekombinationsprozess im Vergleich zum hier vorliegenden Fall deutlich verändern.

Die Höhe der Absorptionsänderungen, die bei 488 nm gemessen wurden, lassen sich ebenfalls durch Bevölkering der flachen Zentren erklären. Diese weisen bei 488 nm einen Absorptionswirkungsquerschnitt S_2^{488} von etwa 4×10^{-18} cm² auf. Der Absorptionswirkungsquerschnitt S_2^{785} der flachen Zentren bei 785 nm beträgt hingegen ungefähr 7×10^{-18} cm² [41]. Das Verhältnis der größten gemessenen Absorptionsänderungen bei den beiden Tastwellenlängen lässt sich aus Abb. 4.6 zu etwa $\alpha_{\text{li}}^{488} / \alpha_{\text{li}}^{785} \approx 0.6$ ablesen. Dies entspricht relativ gut dem Verhältnis der Absorptionswirkungsquerschnitte S_2^{488} / S_2^{785} . Die Tatsache, dass der Zeitverlauf der Absorptionsänderungen bei 488 nm deutlich komplizierter ist, als bei der Tastwellenlänge 785 nm, deutet allerdings darauf hin, dass im grün-blauen Spektralbereich der Beitrag zusätzlicher Zentren zum Zerfall der Absorptionsänderung detektiert wird. Beispielsweise könnte die kurzzeitige Bevölkering diverser durch extrin-

sische Störstellen hervorgerufener Energieniveaus, zu denen jeweils leicht verschiedene Absorptionswirkungsquerschnitte und Rekombinationszeiten gehören, bei 488 nm deutlich stärker beitragen, und so zu dem beobachteten Zeitverhalten führen, welches durch die Summe zweier gestreckt-exponentieller Funktionen besonders gut beschrieben wird.

4.3.2.2 Amplituden der lichtinduzierten Absorptionsänderungen und ihre Intensitätsabhängigkeit

Zunächst ist es sinnvoll, die hier durchgeführten Experimente im Kontext anderer Studien zu lichtinduzierter Absorption zu diskutieren. Es gibt zahlreiche Veröffentlichungen, die sich mit der Untersuchung lichtinduzierter Absorption in LiNbO_3 beschäftigen. Der allergrößte Teil dieser Arbeiten behandelt allerdings Absorptionsänderungen, die durch Beleuchtung mit Lichtpulsen verursacht werden. Typischerweise kommen hier Nanosekundenpulse zum Einsatz [11, 41, 43, 79–81], seltener Pulse im Femtosekundenbereich [82–84]. Im Fall gepulster Beleuchtung treten sehr viel höhere Intensitäten auf, als in den hier durchgeführten Experimenten mit Dauerstrichlicht. Es können mehrere hundert MW/cm^2 erreicht werden. Bei derart hohen Intensitäten steigt die Wahrscheinlichkeit für Zwei-Photonen-Absorption stark an, so dass auch Licht, dessen Photonenenergie nicht für die Überwindung der Bandlücke von LiNbO_3 ausreicht, Ladungsträger direkt vom Valenzins Leitungsband anregen kann [11]. Diese Art der Anregung ist für die hier verwendeten Intensitäten von einigen kW/cm^2 allerdings zu vernachlässigen. Dies ist auch in Übereinstimmung mit der linearen Intensitätsabhängigkeit der hier gemessenen Amplituden $\alpha_{\text{li}}(I_0)$. Für Absorptionsänderungen, die durch Zwei-Photonen-Absorption hervorgerufen werden, erwartet man eine quadratische Abhängigkeit von der Pumpintensität, die in zahlreichen Arbeiten bestätigt wurde [43, 81, 85].

Oftmals werden auch chemisch reduzierte Kristalle bezüglich lichtinduzierter Absorption untersucht [80, 81, 86]. In diesem Fall werden im Material durch eine thermische Vorbehandlung zusätzliche mit Licht anregbare Elektronen zur Verfügung gestellt. Diese liegen dann in Form von Bipolaronen zunächst gebunden vor [40]. Mit sichtbarem Licht können diese Bipolaronen dissoziiert und die gebundenen Elektronen freigesetzt werden. Für solche Kristalle sind die Amplituden der lichtinduzierten Absorption sehr viel größer als in den hier diskutierten Messungen, da die Anzahl der anregbaren Elektronen sehr hoch ist. Allerdings zeigen reduzierte Kristalle auch eine stark erhöhte statische Absorption, was einen weiteren Unterschied zu den hier vorgestellten Ergebnissen bedeutet. Aus diesem Grund sind solche Kristalle nicht relevant für die meisten Anwendungen in der nichtlinearen Optik.

Die hier verwendeten Kristalle sind thermisch unbehandelt, ihre statische Absorption im grün-blauen Spektralbereich liegt an der Auflösungsgrenze herkömmlicher Absorptionsspektroskopie. Die lichtinduzierten Änderungen der Absorption sowohl bei 488 nm als auch bei 785 nm können daher nicht damit erklärt werden, dass zuvor in extrinsischen Störstellen gebundene Elektronen angeregt und in andere Zentren umverteilt werden.

Auf Grund der niedrigen Photonenenergie und den verhältnismäßig schwachen Pumpintensitäten, die einen Beitrag der Zwei-Photonen-Absorption sehr unwahrscheinlich machen, kommt auch eine direkte Anregung vom Valenzband ins Leitungsband nicht in Frage. Vielmehr legen die Ergebnisse nahe, dass es eine weitere Quelle für mit Licht anregbare Elektronen geben muss, die sich nicht direkt in einem statischen Absorptionsspektrum zeigt. Dies implizieren auch die Ergebnisse der Untersuchungen photorefraktiver Gitter, auch hier wurde ein Anstieg der Konzentration photoanregbarer Elektronen detektiert.

Tatsächlich ist es möglich, ein modifiziertes Zwei-Zentren-Modell zu entwickeln, das die hier vorgestellten experimentellen Befunde erklärt. Dies wird im folgenden Kapitel behandelt.

KAPITEL 5

NOTWENDIGE MODIFIKATIONEN DES ZWEI-ZENTREN-MODELLS

In diesem Abschnitt wird ein modifiziertes Zwei-Zentren-Modell vorgestellt. Dieses ist in der Lage, die Daten zur Untersuchung photorefraktiver Gitter und die Resultate der Messungen der lichtinduzierten Absorption zu erklären, und zwar durch Berücksichtigung eines zusätzlichen Anregungskanals für Elektronen. Zunächst wird das Modell vorgestellt und die Lösung der Ratengleichungen diskutiert. Die Modellvorhersagen werden dann mit den experimentellen Resultaten dieser Arbeit verglichen. Außerdem erfolgt eine Diskussion der Implikationen des Modells für die Vermeidung des Optischen Schadens und es werden mögliche Folgeuntersuchungen vorgeschlagen.

5.1 Einführung einer zusätzlichen Quelle für photoanregbare Elektronen

Die grundlegende Idee des hier betrachteten Modells besteht darin, Anregungen von lokalisierten Zuständen nahe des Valenzbandes in extrinsische Störstellen einzuführen. Dieser Anregungskanal muss mit einem verhältnismäßig kleinen Absorptionswirkungsquerschnitt für Licht des grün-blauen Spektralbereichs versehen sein, damit der Beitrag zur statischen Absorption in diesem Wellenlängenbereich klein ist. Zur Veranschaulichung ist in Abb. 5.1 ein Bandschema für LiNbO_3 dargestellt, das die neu eingeführten lokalisierten Zentren mit berücksichtigt.

Das hier vorgestellte Modell berücksichtigt drei Arten von Zentren, die als Spender und Fänger von Elektronen agieren können. Die Zentren 1 und 2 treten bereits im herkömmlichen Zwei-Zentren-Modell auf (siehe Abb. 2.4). Die neu eingeführten Zentren 0 sollen energetisch nahe am Valenzband liegen. Die Gesamtkonzentrationen der drei Arten von Zentren werden mit N_0 , N_1 und N_2 bezeichnet, die Anzahldichten der in den jeweiligen Zentren gebundenen Elektronen seien n_0 , n_1 und n_2 . Aus den Zentren 1 und 2

können Elektronen ins Leitungsband angeregt werden. Die Anregungsraten ν_{1L} und ν_{2L} beschreiben die Stärke dieser Übergänge. Neu eingeführt wird die Anregungsrate ν_{01} aus den Zentren 0 in die Zentren 1. Dieser Übergang wird als verantwortlich für die Intensitätsabhängigkeit der Konzentration photoanregbarer Ladungsträger N angesehen. Neben Anregungen durch Absorption von Photonen finden auch Rekombinationsprozesse statt. Auf Grund der viel größeren Häufigkeit der flachen Zentren verglichen mit der der tiefen Zentren, wird ausgehend vom Leitungsband nur die Rekombination in die flachen Zentren 2 berücksichtigt, wie es beispielsweise auch in [16] geschieht. Dies erklärt die beobachteten Absorptionseffekte. Von dort aus können Elektronen dann sukzessive mit den Zentren 1 und 0 rekombinieren. Die Rekombinationsrate vom Leitungsband in die Zentren 2 wird durch die Lebensdauer τ_L der Elektronen im Leitungsband charakterisiert, die zwei weiteren Rekombinationskanäle weisen die Rekombinationsraten γ_{21} und γ_{10} auf. Eine direkte Rekombination aus dem Leitungsband oder den flachen Zentren 2 mit den Zentren 0 wird vernachlässigt. Dies ist gerechtfertigt, da die Wahrscheinlichkeit für nicht-strahlende Übergänge mit dem Energieabstand stark abfällt.

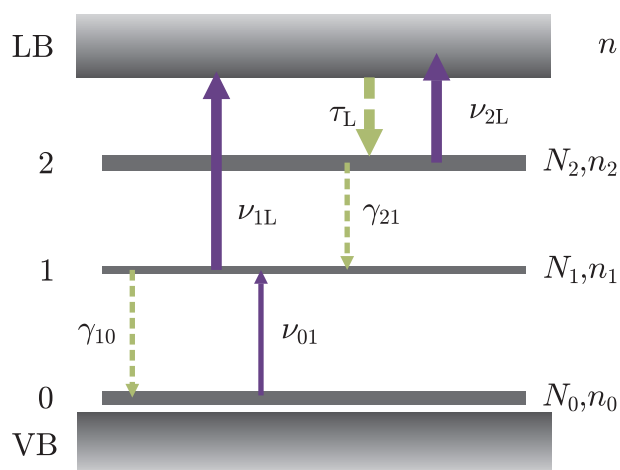


Abbildung 5.1: Bandschema des modifizierten Zwei-Zentren-Modells. Neben den tiefen Zentren 1 und den flachen Zentren 2 wird ein weiteres Energieniveau 0 eingeführt. Von diesem aus können Elektronen in die tiefen Zentren angeregt werden und stehen dann dort zur weiteren Anregung zur Verfügung.

5.2 Ratengleichungen und ihre allgemeine Lösung

Das Zusammenspiel der Anregungs- und Rekombinationsprozesse wird typischerweise durch ein System aus Ratengleichungen beschrieben. Dies bietet sich auch für das hier vorgestellte Modell an. Grundsätzlich wird ein System mit vier Energieniveaus durch ebensoviele Ratengleichungen beschrieben. Im vorliegenden Fall kann man sich allerdings auf drei Gleichungen beschränken, da Ladungstransportuntersuchungen mit Laserpulsen im Femtosekundenbereich zeigen, dass die Lebensdauer τ_L nicht größer als 100 fs ist [85, 87]. Aus diesem Grund wird das Leitungsband im System der Ratengleichungen nicht explizit berücksichtigt, denn auf den hier relevanten Zeitskalen, die viele Größenordnungen über

der Lebensdauer τ_L liegen, ist die Elektronendichte im Leitungsband stets vernachlässigbar.

Die übrigbleibenden drei Ratengleichungen für das in Abb. 5.1 gezeigte System lauten dann:

$$\dot{n}_0 = -\nu_{01}I_0n_0(N_1 - n_1) + \gamma_{10}n_1(N_0 - n_0) , \quad (5.1)$$

$$\dot{n}_1 = \nu_{01}I_0n_0(N_1 - n_1) - \gamma_{10}n_1(N_0 - n_0) - \nu_{1L}I_0n_1 + \gamma_{21}n_2(N_1 - n_1) , \quad (5.2)$$

$$\dot{n}_2 = \nu_{1L}I_0n_1 - \gamma_{21}n_2(N_1 - n_1) . \quad (5.3)$$

Für eine sinnvolle Lösung des Systems (5.1)-(5.3) ist es notwendig, einige Nebenbedingungen zu beachten. Die Gesamtanzahl \bar{n} aller Elektronen muss zeitlich konstant sein:

$$\bar{n}(t) = n_0(t) + n_1(t) + n_2(t) = const. . \quad (5.4)$$

Die Größe \bar{n} ist also durch ihren Anfangswert zum Zeitpunkt $t = 0$ festgelegt. Für diesen wird die Annahme getroffen

$$\bar{n}(t = 0) = N_0 . \quad (5.5)$$

Das bedeutet, dass anfänglich keine Elektronen in den Zentren 1 oder 2 gebunden sind und dass alle unverteilter Elektronen aus den anfänglich vollständig gefüllten Zentren 0 stammen. Dies ist in guter Näherung durch den experimentellen Befund gerechtfertigt, dass die statische Absorption der hier untersuchten Kristalle sehr viel kleiner ist, als die Amplituden der lichtinduzierten Absorption (siehe Abschn. 4.2).

Im Folgenden wird nun die allgemeine Lösung des Systems (5.1)-(5.3) unter der Berücksichtigung der bereits erwähnten Rand- und Anfangsbedingungen hergeleitet. Anschließend wird der für die Beschreibung der experimentellen Daten relevante Spezialfall der allgemeinen Lösung vorgestellt und diskutiert.

Zunächst bietet es sich an, dimensionslose Besetzungszahlen zu verwenden. Es werden diese als $f_j = n_j/N_j$ definiert, wobei j die Werte 0, 1, 2 annimmt. Außerdem sollen die sogenannten charakteristischen Absorptionswirkungsquerschnitte σ_{01} und σ_{12} und Rekombinationszeiten τ_{10} und τ_{21} verwendet werden:

$$\begin{aligned} \nu_{01}N_1 &= \frac{\sigma_{01}}{\hbar\omega}, & \nu_{1L} &= \frac{\sigma_{1L}}{\hbar\omega}, \\ \gamma_{10}N_0 &= \tau_{10}^{-1}, & \gamma_{21}N_1 &= \tau_{21}^{-1}. \end{aligned} \quad (5.6)$$

In diesen Definitionen bezeichnet $\hbar\omega$ die Energie der anregenden Photonen. Wichtig ist, dass die obenstehenden Definitionen unabhängig von den Besetzungszahlen n_i ($i = 0, 1, 2$) sind. Weiterhin ist zu beachten, dass die Anregungsrate ν_{01} die Einheit cm^5/J hat, während ν_{1L} und ν_{2L} Größen in der Einheit cm^2/J bezeichnen. Der physikalische Grund dafür ist, dass bei der Anregung aus den Zentren 0 in die Zentren 1 die begrenzte Anzahl $(N_1 - n_1)$ der unbesetzten Fänger berücksichtigt werden muss. Daher unterscheiden sich

in den Gl. (5.7) die Definitionen für σ_{01} und σ_{1L} . Die notwendige Berücksichtigung der unbesetzten Zentren bei der Anregung $0 \rightarrow 1$ verleiht diesem Übergang die Funktion eines Flaschenhalses bei der Umverteilung der Elektronen. Dies bestimmt wesentliche Merkmale des hier vorgestellten Modells.

Auf Grund des Erhaltungsgesetzes (5.4) sind die Ratengleichungen (5.1)-(5.3) gekoppelt, und es müssen nur zwei der drei Gleichungen gelöst werden. Der Einfachheit halber werden die kürzesten Gleichungen (5.1) und (5.3) betrachtet. Die Ratengleichungen sollen im stationären Zustand gelöst werden. Das heißt, dass die linken Seiten der Gleichungen (5.1)-(5.3) verschwinden. Normiert man die resultierenden Gleichungen auf $N_1 N_0$, bzw. $N_1 N_2$ und drückt anschließend f_0 und f_2 mit Hilfe von f_1 aus, erhält man:

$$f_0 = f_1 \left[f_1 + \frac{\sigma_{01} I \tau_{10} N_0}{\hbar \omega N_1} (1 - f_1) \right]^{-1}, \quad (5.7)$$

$$f_2 = \frac{N_1 \sigma_{1L} I \tau_{21}}{N_2 \hbar \omega} \frac{f_1}{1 - f_1}. \quad (5.8)$$

Durch Kombination der Beziehungen (5.4) und (5.5) erhält man die Gleichung

$$\frac{f_1}{N_0 N_2} = \frac{1 - f_0}{N_1 N_2} - \frac{f_2}{N_1 N_0}. \quad (5.9)$$

Setzt man nun die Gleichungen (5.7) und (5.8) in (5.9) ein, erhält man eine Bestimmungsgleichung für f_1 :

$$\frac{f_1}{f_1 + x(1 - f_1)} + a f_1 + \frac{b x f_1}{1 - f_1} = 1, \quad (5.10)$$

für welche die drei Parameter a , b und x folgendermaßen definiert sind:

$$a = \frac{N_1}{N_0}, \quad b = \frac{\sigma_{1L} \tau_{21} N_1^2}{\sigma_{01} \tau_{10} N_0^2}, \quad x = \frac{N_0 \sigma_{01} \tau_{10} I}{N_1 \hbar \omega}. \quad (5.11)$$

Der Parameter a , der das Verhältnis der Gesamtkonzentrationen der Zentren 1 und 0 angibt, kann als sehr klein angesehen werden. Die Größe b ist intensitätsunabhängig und beschreibt die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Zentren 1, 2 und dem Leitungsband relativ zur Stärke der Wechselwirkung zwischen den Zentren 0 und 1. Hier ist x die normierte Intensität.

Für Gl. (5.10) existiert eine allgemeine Lösung, die allerdings nur in impliziter Form angegeben werden kann:

$$x = \frac{1}{2b f_1} \left[(1 - f_1)(1 - a f_1) - \frac{b f_1^2}{1 - f_1} \pm \sqrt{\left[(1 - f_1)(1 - a f_1) - \frac{b f_1^2}{1 - f_1} \right]^2 - 4ab f_1^3} \right]. \quad (5.12)$$

Es müssen beide Äste, also beide Vorzeichen in der zweiten Zeile von (5.13), für die Lösung verwendet werden.

5.3 Der experimentell relevante Spezialfall

Diese allgemeine Lösung lässt sich durch physikalisch sinnvolle Annahmen erheblich vereinfachen. Grundsätzlich kann man zwei analytisch behandelbare Spezialfälle betrachten, indem man sich entweder auf $(1 - f_1) \ll 1$ oder auf $f_1 \ll 1$ beschränkt. Im ersten Fall blieben die Zentren 1 für alle Intensitäten fast vollständig besetzt, im zweiten Fall blieben sie unbesetzt. Eine detaillierte Analyse, die über den Rahmen dieser Arbeit hinausgehen würde, zeigt, dass die im Experiment beobachtete lineare Intensitätsabhängigkeit der Besetzungszahl n_2 der Zentren 2 nur für den zweiten Fall $f_1 \ll 1$ aus dem Modell hervorgeht. Diese Annahme wird also im Folgenden beibehalten. Zusätzlich kann man noch die physikalisch nicht sehr starke Einschränkung $a \lesssim 1$ machen.

Damit reduziert sich Gl. (5.13) zu der deutlich einfacheren Beziehung

$$x = \frac{1}{2bf_1} \left[1 - bf_1^2 \pm \sqrt{(1 - bf_1^2)^2 - 4abf_1^3} \right]. \quad (5.13)$$

Die folgenden Definitionen erweisen sich als hilfreich:

$$y = \sqrt{b}f_1, \quad \tilde{x} = \sqrt{b}x = I/I_{\text{sat}}, \quad \epsilon^2 = \sqrt{\frac{\sigma_{01}\tau_{10}}{\sigma_{1L}\tau_{21}}}. \quad (5.14)$$

Dabei ist die Sättigungsintensität I_{sat} definiert als $I_{\text{sat}} = \hbar\omega / \sqrt{\sigma_{01}\tau_{10}\sigma_{1L}\tau_{21}}$, und für ϵ gilt die Beziehung $\epsilon^2 = a/\sqrt{b}$. Mit dieser Notation lässt sich Gl. (5.13) kompakter schreiben:

$$\tilde{x} = \frac{1}{2y} \left[1 - y^2 \pm \sqrt{(1 - y^2)^2 - 4\epsilon^2 y^3} \right] \quad (5.15)$$

In Gl. (5.15) ist ϵ der einzige freie Parameter. Anschaulich steht ϵ für die relative Stärke der Wechselwirkung zwischen den 0- und 1-Niveaus in Bezug auf die Stärke der Wechselwirkung zwischen den Zentren 1 und dem Leitungsband und den Zentren 2. Physikalisch relevant und notwendig ist die Einschränkung, dass $\epsilon^2 \ll 1$ gelten muss: Die Wechselwirkung zwischen den Zentren 0 und 1 soll eine schwache Modifikation des herkömmlichen Zwei-Zentren-Modells darstellen, die sich nur bei verhältnismäßig hohen Pumpintensitäten bemerkbar macht. Die Abhängigkeit der Funktion y von $x = I/I_{\text{sat}}$ ist in Abb. 5.2 für drei verschiedene Werte von ϵ gezeigt. Die Maximalwerte y_0 dieser Kurven entsprechen dem Punkt, an dem die beiden Äste der ambivalenten Funktion \tilde{x} im Grenzwert zusammenfallen. Das heißt, dass für $y = y_0$ die Wurzel im Ausdruck für \tilde{x} verschwinden muss. Das ergibt für y_0 die Bestimmungsgleichung $1 - y_0^2 = \pm 2\epsilon y_0^{3/2}$. Man sieht an Hand von Abb. 5.2, dass zusammen mit der Bedingung $\epsilon^2 \ll 1$ die Näherung $y_0 \simeq 1$ sehr gut

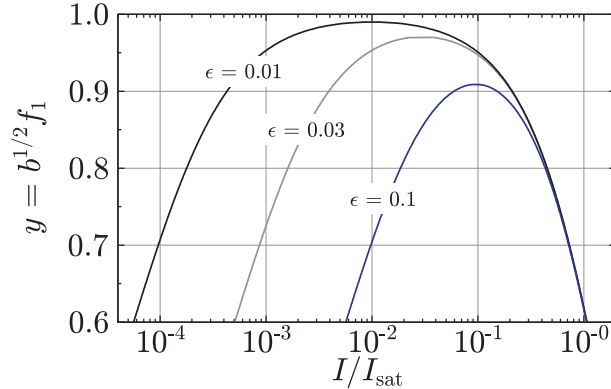


Abbildung 5.2: Veranschaulichung der Funktion y für verschiedene Werte von ϵ . Selbst für relativ große Werte des Parameters ϵ liegt das Maximum y_0 der dargestellten Funktion recht nahe bei 1. Dies ergibt mit Hilfe der Zusammenhänge $y = \sqrt{b}f_1$ und $f_1 \ll 1$ die wichtige Bedingung $\sqrt{b} \gg 1$.

erfüllt ist. Der Maximalwert von y und derjenige der relativen Besetzungszahl f_1^{\max} der Zentren 1 hängen nach Gl. (5.14) zusammen durch $f_1^{\max} = y_0/\sqrt{b}$. Nach der vorherigen Überlegung gilt also in guter Näherung $f_1^{\max} \simeq 1/\sqrt{b}$. Da der hier betrachtete Grenzfall auf der Einschränkung $f_1 \ll 1$ basiert, folgt, dass $\sqrt{b} \gg 1$ gelten muss. Diese Bedingung unterstützt die obenstehende Forderung, dass $\epsilon^2 \ll 1$ gelten soll.

Für den Vergleich mit dem Experiment ist die Besetzungszahl n_2 der Zentren 2 relevant, bzw. der damit zusammenhängende Absorptionskoeffizient $\alpha_{2L}^{785} = \sigma_{2L}^{785} n_2$ bei der Tastwellenlänge $\lambda^* = 785$ nm. Innerhalb der hier geltenden Näherungen überzeugt man sich leicht davon, dass gilt:

$$n_2 \simeq N_0 \tilde{x} y(\tilde{x}) \quad (5.16)$$

Der konstante Faktor N_0 ist zunächst unbekannt, für die qualitative Intensitätsabhängigkeit aber auch nicht relevant. In Abb. 5.3 wird demonstriert, dass das hier vorgestellte Modell die experimentell beobachtete lineare Intensitätsabhängigkeit von n_2 vorhersagt. Bis auf Unterschiede bei relativ kleinen Intensitäten (Abb. 5.3a), wird die lineare Intensitätsabhängigkeit für alle gezeigten Werte von ϵ bis zu Werten von etwa $I = 0.3 I_{\text{sat}}$ vorhergesagt (Abb. 5.3b). Dies sieht man besonders gut im Vergleich mit der ebenfalls in Abb. 5.3 eingezeichneten exakt linearen Funktion mit der Steigung 0.9.

Bevor die Vorhersagen des Modells quantitativ mit den experimentellen Daten verglichen werden, lohnt es sich, noch einmal die für den Grenzfall wichtigen Einschränkungen mittels der charakteristischen Größen aufzulisten:

$$\sqrt{\frac{\sigma_{01}\tau_{10}}{\sigma_{1L}\tau_{21}}} \ll 1, \quad \sqrt{\frac{\sigma_{01}\tau_{10}}{\sigma_{1L}\tau_{21}}} \ll \frac{N_1}{N_0} \lesssim 1. \quad (5.17)$$

Anschaulich gesprochen ist der hier betrachtete Grenzfall also gültig, solange erstens die Wechselwirkung zwischen den Zentren 0 und 1 ausreichend klein ist im Vergleich zur Wechselwirkung zwischen den Zentren 1 und 2 und zweitens die Gesamtkonzentration der Zentren 0 größer, aber nicht notwendigerweise viel größer als diejenige der Zentren 1 ist.

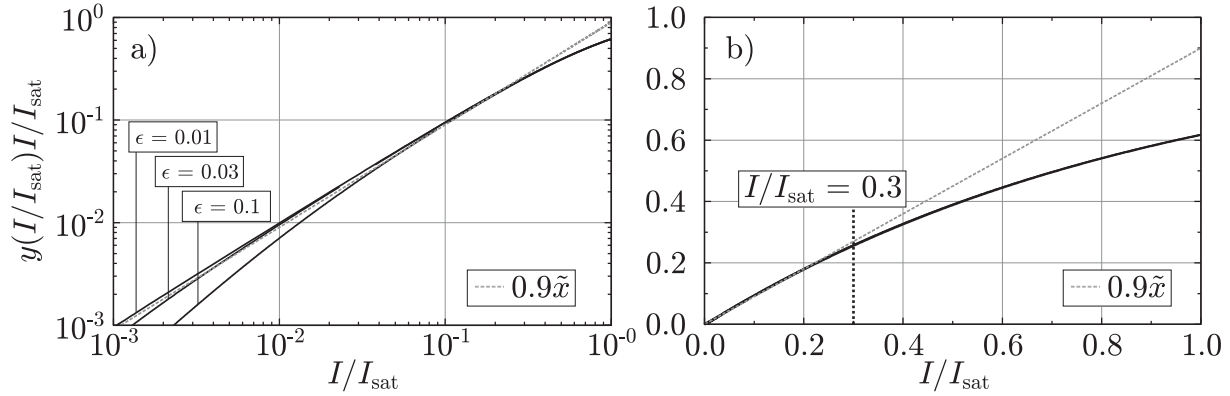


Abbildung 5.3: Die Funktion $y\tilde{x} = n_2/N_0$ in Abhängigkeit von der normierten Intensität $\tilde{x} = I/I_{\text{sat}}$ für drei verschiedene Werte des Parameters ϵ . Zum Vergleich ist in beiden Diagrammen eine lineare Funktion mit der Steigung 0.9 eingezeichnet, die der im Experiment gemessenen Steigung von $\alpha_{\text{li}}^{785}(I_0)$ entspricht. Im linken Diagramm a) mit doppelt-logarithmischer Auftragung erkennt man, dass Abweichungen vom linearen Verlauf auftreten, wenn ϵ sich 1 annähert. Für immer kleinere Werte von ϵ werden auch diese Abweichungen immer kleiner. Im rechten Teil b) der Abbildung wird deutlich, dass der Verlauf von n_2/N_0 nur so lange als linear erscheint, wie $I/I_{\text{sat}} \leq 1/3$ gilt.

5.4 Vergleich der Modellvorhersagen mit den holographisch und per Sénarmont-Kompensation ermittelten Daten

Das in diesem Kapitel entwickelte modifizierte Zwei-Zentren-Modell ermöglicht wichtige neue Erkenntnisse bezüglich des Ladungstransports in undotierten Lithiumniobat-Kristallen. Es liefert zunächst – im Gegensatz zum Ein-Zentren- und zum herkömmlichen Zwei-Zentren-Modell – eine Erklärung für das Anwachsen der Konzentration photoaktiver Elektronen, das bei der Untersuchung von Transmissionsgittern in Raumladungsbegrenzung entdeckt wurde (siehe Abb. 3.11b).

Die in Abb. 3.11b gezeigte Abhängigkeit $N(I_0)$ weicht deutlich von einem linearen Verhalten ab. Allerdings werden bei der Untersuchung photorefraktiver Gitter verhältnismäßig kleine Lichtintensitäten verwendet, und auch das Modell sagt eine Abweichung vom linearen Verhalten bei kleinen Intensitäten voraus (siehe Abb. 5.3). Bei der Lösung der Ratengleichungen (5.1)-(5.3) wird außerdem vorausgesetzt, dass die Zentren 1 anfänglich vollkommen unbesetzt sind. Für die hohen Intensitäten, die bei den Experimenten zur lichtinduzierten Absorption verwendet werden, ist diese Annahme in sehr guter Näherung gerechtfertigt, da die den Absorptionsänderungen entsprechenden Änderungen der Besetzungszahl $n_2 = \alpha_{\text{li}}^{785}/\sigma_{2L}^{785}$ mit Werten bis zu $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ sehr groß sind im Vergleich

zum intensitätsunabhängigen Teil der Konzentration mit Licht anregbarer Elektronen $\tilde{N} \approx 1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Bei den Holographie-Experimenten gilt diese Näherung nicht, was zusätzlich zu Abweichungen von dem vom Modell vorhergesagten quantitativen Verhalten führen kann.

Es gibt noch weitere experimentelle Befunde, die in Kap. 3 dieser Arbeit vorgestellt wurden, zu denen das modifizierte Zwei-Zentren-Modell nützliche Einsichten liefert: Das bisherige Bild des Ladungstransports und des photorefraktiven Effekts in LiNbO_3 geht von einem kontinuierlichen Übergang vom Ein-Zentren-Modell bei geringen Lichtintensitäten ($I_0 \lesssim 100 \text{ W/cm}^2$) zum Zwei-Zentren-Modell bei höheren Intensitäten aus. Dies kann im Rahmen dieser Arbeit – und ebenso wenig in vergleichbaren Studien [44] – nicht bestätigt werden. Sowohl die Experimente zu photorefraktiven Gittern als auch die Messungen mittels Sénarmont-Kompensation zeigen eine sublineare Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes bei allen betrachteten Intensitäten (siehe Abb. 3.11a und 3.12a). Gleiches gilt für den mittels Sénarmont-Kompensation gemessenen volumenphotovoltaischen Koeffizienten (Abb. 3.12b). Es gibt also experimentell keinerlei Anzeichen für einen Übergang zum Ein-Zentren-Modell bei kleinen Intensitäten. Zusätzlich untermauert wird diese Beobachtung durch die ebenfalls per Sénarmont-Kompensation gemessene Aktivierungsenergie des volumenphotovoltaischen Feldes (Abb. 3.20). Diese deutet zweifelsfrei auf die flachen Zentren 2 hin, und zwar ebenfalls für den gesamten betrachteten Intensitätsbereich. Auch bei Intensitäten vergleichbar mit oder kleiner als 100 W/cm^2 deuten alle experimentellen Daten darauf hin, dass der dominierende Anteil aller umverteilten Elektronen aus den flachen Zentren angeregt wird. Dies ist in Übereinstimmung mit der wichtigen Grundannahme des Modells, dass die relative Besetzungszahl f_1 der tiefen Zentren stets deutlich kleiner als 1 bleibt.

5.5 Vergleich der Modellvorhersagen mit den Absorptionsdaten

Für den direkten und quantitativen Vergleich mit dem Modell eignen sich vor allem die Daten zur lichtinduzierten Absorption bei der Tastwellenlänge $\lambda^* = 785 \text{ nm}$. Der gestreckt-exponentielle Zerfall der lichtinduzierten Absorptionsänderungen deutet sehr stark daraufhin, dass bei $\lambda^* = 785 \text{ nm}$ tatsächlich nur die Besetzung der flachen Zentren zur Absorption beiträgt.

Die Steigung c der linearen Abhängigkeit $\alpha_{\text{li}}^{785}(I_0) = cI_0$ kann man aus den in Abb. 4.6a gezeigten Daten zu etwa $c \simeq 5 \times 10^{-6} \text{ cm/W}$ ablesen. In Abschn. 5.3 wurde bereits der Ausdruck für die Besetzungszahl n_2 der flachen Zentren im Rahmen des dort betrachteten Grenzfalles angegeben. Daraus erhält man die gesuchte Steigung c als:

$$c = \frac{\sigma_{2\text{L}}^{785} N_0}{\hbar\omega} \sqrt{\sigma_{01}\tau_{10}\sigma_{1\text{L}}^{532}\tau_{21}}. \quad (5.18)$$

Die im obigen Ausdruck auftretende Quantenenergie $\hbar\omega$ ist die der Pumpphotonen bei

der Wellenlänge 532 nm. Damit beträgt $\hbar\omega$ in etwa 4×10^{-19} J. Für die Absorptionswirkungsquerschnitte σ_{2L}^{785} und σ_{1L}^{532} können die Literaturwerte 7×10^{-18} cm² und 4×10^{-18} cm² verwendet werden [26,41]. Die Rekombinationszeit für den Übergang eines Elektrons von einem flachen Zentrum 2 in ein Zentrum 1 ist im Experiment gemessen worden, sie beträgt in etwa 20 ms. Diese Zahlenwerte, zusammen mit der Beziehung (5.18), führen zu

$$N_0 \sqrt{\sigma_{01} \tau_{10}} \simeq 10^3, \quad (5.19)$$

wobei N_0 in cm⁻³, σ_{01} in cm² und τ_{10} in s angegeben werden müssen. Da die im Experiment gemessene Intensitätsabhängigkeit keinerlei Abweichung vom linearen Verhalten zeigt, muss für die im Experiment verwendete maximale Intensität von $I_{\max} = 48$ kW/cm² die Bedingung $I_{\max} \lesssim I_{\text{sat}}/3$ gelten. Verwendet man die Definition der Sättigungsintensität, sowie den Zahlenwert von 48 kW/cm² für die Maximalintensität, ergibt dies die folgende weitere Einschränkung der Modellparameter:

$$\sigma_{01} \tau_{10} \lesssim 10^{-28} \text{ cm}^2\text{s}. \quad (5.20)$$

Mit dieser Beziehung lässt sich eine obere Grenze für den Parameter ϵ angeben, der für den in Abs. 5.3 betrachteten Spezialfall wichtig ist. Man erhält $\epsilon^2 = \sqrt{\sigma_{01} \tau_{10} / \sigma_{1L} \sigma_{21}} \lesssim 10^{-4}$. Dieses Ergebnis ist konsistent mit den Annahmen, auf denen der betrachtete Spezialfall basiert. Kombination der Gleichungen (5.19) und (5.20) liefert eine untere Grenze für die Gesamtkonzentration der Zentren 0:

$$N_0 \gtrsim 10^{17} \text{ cm}^{-3}. \quad (5.21)$$

Die Anwendung des Modells auf die experimentellen Resultate liefert also das Ergebnis, dass die Konzentration der Zentren 0 mindestens zwei bis drei Größenordnungen über der Konzentration an Restverunreinigungen (Zentren 1) liegen muss. Eine obere Schranke für die Konzentration N_0 gibt es nicht.

Des weiteren muss sichergestellt werden, dass die neu eingeführten Zentren 0 im Rahmen des hier entwickelten Modells tatsächlich nicht messbar zur statischen Absorption beitragen. Das bedeutet, dass der zu dem Übergang $0 \rightarrow 1$ gehörende Absorptionskoeffizient α_{01} kleiner als etwa 10^{-2} cm⁻¹ sein muss. Da $\alpha_{01} = \sigma_{01} N_0$ gilt, ist der maximal erlaubte Wirkungsquerschnitt $\sigma_{01} \lesssim 10^{-19}$ cm². Diese obere Schranke, zusammen mit der Einschränkung (5.20) für das $\sigma_{01} \tau_{10}$ -Produkt, ergibt außerdem eine quantitative Einschränkung für die Rekombinationszeit τ_{10} . Mit dem maximal erlaubten Wirkungsquerschnitt σ_{01} von ungefähr 10^{-19} cm², müsste τ_{10} kleiner als 1 ns sein. Physikalisch nicht völlig unvernünftig wäre auch ein um einen Faktor 10^3 kleinerer Wirkungsquerschnitt σ_{01} . Dann müsste die Rekombinationszeit τ_{10} immer noch unterhalb von 1 μ s liegen. In jedem Fall bliebe τ_{10} deutlich kleiner als die gemessene Rekombinationszeit τ_{21} , so dass die Langzeitrekombination mit Sicherheit durch τ_{21} dominiert wird.

Man kann abschließend zusammenfassen, dass das hier vorgestellte Ladungstransport-Modell, das auf der Einführung einer neuen Quelle für Elektronen basiert, alle experimentellen Beobachtungen sehr gut beschreibt. Der quantitative Vergleich mit dem Experiment

führt entweder zu einer Bestätigung der Modellannahmen, oder zu sehr sinnvollen quantitativen Einschränkungen der im Modell verwendeten Parameter.

Nachdem das Modell mit den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit verglichen wurde, wird im nächsten Abschnitt diskutiert, inwiefern das modifizierte Bild des lichtinduzierten Ladungstransports Auswirkungen auf Strategien zur Beseitigung des Optischen Schadens hat. Am Ende dieses Kapitels in Abschn. 5.7 werden mögliche Folgeuntersuchungen für die weitergehende Erforschung der hier studierten Phänomene vorgeschlagen.

5.6 Implikationen des modifizierten Zwei-Zentren-Modells für die Beseitigung des Optischen Schadens

Im Abschn. 2.2.6 wurden kurz einige Methoden zur Unterdrückung des Optischen Schadens angerissen. Dieses Thema ist im Hinblick auf Anwendungen von LiNbO_3 von größter Relevanz und soll deswegen an dieser Stelle aufgegriffen werden. In den letzten zehn Jahren sind zwei neue sehr vielversprechende Verfahren für die Beseitigung des Optischen Schadens entwickelt worden: Die thermo-elektrische Oxidation und die Optische Reinigung [7, 8]. Beide Verfahren basieren auf dem bis dahin bestehenden Bild des Ladungstransports in LiNbO_3 . Ziel ist in beiden Fällen, die Gesamtkonzentration N an mit Licht anregbaren Ladungsträgern so stark wie möglich zu reduzieren. Raumladungsbegrenzung würde dann den Optischen Schaden unterdrücken. Um abzuschätzen, bis auf welche Größe N verkleinert werden müsste, fordert man, dass das spenderbegrenzte Raumladungsfeld E_q für einen Strahlradius $\Lambda = 50 \mu\text{m}$ nicht größer als 0.1 kV/cm sein soll. Verwendung von Gl. (2.15) führt sofort auf $N \lesssim 2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$. Diese Konzentration ist zwei Größenordnungen kleiner, als der in dieser Arbeit mittels Transmissionsholographie gemessene Wert von $\tilde{N} \approx 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Eine hundertfache Reduktion der anfänglichen Konzentration unverteilter Ladungsträger wäre also notwendig, um Optischen Schaden in diesen Kristallen stark zu unterdrücken. Für *eisendotierte* Kristalle ist eine derartige Reinigungseffizienz für beide oben genannte Verfahren durchaus realistisch. Aber sowohl die thermo-elektrische Oxidation als auch die Optische Reinigung konnten bisher nicht erfolgreich für die vollständige Eliminierung des Optischen Schadens in *undotierten* Kristallen sorgen. Das in dieser Arbeit entwickelte modifizierte Zwei-Zentren-Modell kann für diese Tatsache die Erklärung liefern: Die experimentellen Ergebnisse legen nahe, dass die anfängliche Konzentration an Elektronen, die in tiefen Zentren gebunden sind, für den Optischen Schaden gar nicht entscheidend sind. Nach dem hier vorgestellten Modell würde auch ein Kristall, dessen extrinsische Störstellen vollkommen entleert wurden, Optischen Schaden zeigen, da die Anregung aus den Zentren 0 in jedem Fall zu einer signifikanten Besetzung der flachen Zentren und damit auch zu Optischem Schaden führen würde.

Nach dieser Sichtweise bleiben nur zwei Möglichkeiten, die Unterdrückung des Optischen Schadens zu realisieren: Die Ladungstransporteigenschaften des Materials müssen entweder durch gezielte Dotierung so modifiziert werden, dass trotz einer recht großen

Konzentration an mit Licht anregbaren Ladungsträgern keine großen Raumladungsfelder auftreten. Oder es müßten Verfahren entwickelt werden, die die Anregung von Elektronen aus den Zentren 0 unterbinden.

Die erstgenannte Herangehensweise wird beispielsweise durch die Dotierung mit Magnesium realisiert. Die Photoleitfähigkeit von magnesiumdotiertem Lithiumniobat ist so groß, dass trotz einer möglicherweise großen Anzahl an Ladungsträgern und den damit einhergehenden großen volumenphotovoltaischen Strömen j_{phv} wegen $E_{\text{phv}} = j_{\text{phv}}/\sigma_{\text{photo}}$ keine nennenswerten Raumladungsfelder auftreten können.

Um alternativ die Anregung aus den Zentren 0 zu unterdrücken, muss zunächst mehr über diese Zentren bekannt sein. Ihre Konzentration könnte sowohl mit der Stöchiometrie des Materials als auch mit dem Sauerstoffgehalt zusammenhängen. Hier sind weitere Studien notwendig, um zu klären, was genau hinter der hier entdeckten Anregung steckt.

5.7 Folgeuntersuchungen

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum lichtinduzierten Ladungstransport in undotierten Lithiumniobatkristallen bieten zahlreiche interessante Ansatzpunkte für weitere Forschungsarbeit. Diese lassen sich grob in zwei Klassen einteilen: Einerseits sind weitergehende Untersuchungen nötig, um grundlegende physikalische Aspekte der Materialeigenschaften zu klären. Andererseits fehlen immer noch Verfahren, die es ermöglichen, undotierte Lithiumniobatkristalle uneingeschränkt in nichtlinear-optischen Anwendungen einzusetzen. Für beide Forschungsrichtungen gibt es in dieser Arbeit interessante Anregungen, diese sollen hier zusammengefasst werden.

Einer der interessantesten Punkte hinsichtlich der grundlegenden Materialeigenschaften ist die Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Stroms und die Aufklärung ihrer Ursachen. Sowohl die direkten Messungen des volumenphotovoltaischen Koeffizienten β mit Hilfe des Sénarmont-Verfahrens, als auch die mehrfach bestätigte Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes E_{phv} widersprechen einerseits den Vorhersagen des Ein-Zentren-Modells, andererseits ist die Erklärung dieser Beobachtungen auch im Rahmen des Zwei-Zentren-Modells nicht eindeutig. Um dies weitergehend zu klären, ist es nötig, die einzelnen Beiträge zum volumenphotovoltaischen Koeffizienten β unabhängig voneinander zu messen. Denkbar wäre eine sehr umfassende Studie, in der direkte Strommessungen, Bestimmung des volumenphotovoltaischen Koeffizienten β und Untersuchungen der Abhängigkeit $N(I_0)$ sich gegenseitig ergänzen. Zusätzliche Verwendung von undotierten und magnesiumdotierten Proben, sowie Kristallen verschiedener, aber wohlbekannter Stöchiometrie könnte zusätzliche Erkenntnisse liefern. Die größte Herausforderung dabei ist sicherlich die Messung der Intensitätsabhängigkeit der Konzentration anregbarer Ladungsträger, da diese - wie im Rahmen dieser Arbeit deutlich geworden ist - sehr aufwändig und nur in sehr speziellen Konfigurationen möglich ist. Es soll hier aber angemerkt sein, dass das Schreiben von Transmissionsgittern nicht die einzige Situa-

tion ist, in der sich Raumladungsbegrenzung ausnutzen lässt. Auch sehr stark fokussierte Laserstrahlen kommen hier in Frage, sofern man mit Strahlradien im Bereich $\lesssim 10 \mu\text{m}$ arbeitet. Sénarmont-Messungen mit derart kleinen Fokusgrößen würden es erlauben, auch β und – indirekt – σ_{photo} unter Raumladungsbegrenzung zu studieren. Durch Variation des Strahlradius ließe sich außerdem $N(I_0)$ bestimmen.

Bezüglich der Verbesserung der Einsatzfähigkeit von LiNbO_3 in der nichtlinearen Optik, ist die genauere Erforschung der Zentren 0 der wichtigste Punkt. Erst, wenn dieser Mechanismus vollständig verstanden ist, können bereits entwickelte Verfahren zur Unterdrückung des Optischen Schadens angepasst, oder neue Methoden entwickelt werden. Hier sind vor allem neue Nicht-Standard-Absorptionsmessverfahren sehr vielversprechend: Mittels Photoakustik lassen sich Absorptionskoeffizienten der Größenordnung 10^{-3} cm^{-1} vom nahen UV-Bereich bis ins nahe Infrarot sehr zuverlässig messen. Falls es sich bei den Zentren 0 tatsächlich um lokalisierte Zustände in der Nähe des Valenzbandes handelt, ist es denkbar, dass eine Signatur dieser Zentren im Absorptionsspektrum existiert. Auch hier wäre ein Vergleich verschiedener Kristalle interessant. Die Verwendung von undotiertem und magnesiumdotiertem LiNbO_3 , sowie Proben mit variierender Stöchiometrie liegt erneut nahe. Auch photoakustische Messungen mit zusätzlicher Hintergrundbeleuchtung sind sehr interessant. Die größte Herausforderung hierbei ist die Überlagerung des Tastlichts, für welches im Fall der Photoakustik Laserpulse im Nanosekundenbereich verwendet werden, und des Hintergrundlichts. Da man nichtlineare Absorptionsprozesse durch die verwendeten Lichtpulse vermeiden will, ist der Strahldurchmesser des Tastlichts relativ groß. Das Hintergrundlicht kann daher nicht allein durch Fokussierung zu hohen Intensitäten gebracht werden, da idealerweise mehr als der abgetastete Bereich beleuchtet werden sollte. Hohe Intensitäten wären demnach nur mit einer sehr leistungsstarken Lichtquelle für die Hintergrundbeleuchtung zu erreichen.

Ein weiteres Messverfahren, dessen Stärken man sich für die Untersuchung der Zentren 0 zu Nutze machen könnte, ist die sogenannte „Common Path Photothermal Interferometry“ [51]. Mittels dieser lassen sich Absorptionskoeffizienten sogar noch empfindlicher als mit der Photoakustik messen. Allerdings benötigt dieses Messverfahren sehr leistungsstarke Dauerstrichlichtquellen für die Wellenlängen, bei denen die Absorption gemessen werden soll. Die Stärke dieses Verfahrens liegt daher in einer hochempfindlichen Messung des Absorptionskoeffizienten bei einzelnen Wellenlängen, für die entsprechende Strahlquellen vorhanden sind. Hier könnten allerdings Messungen mittels Photoakustik helfen, Wellenlängen auszuwählen, bei denen dann gezielte Messungen mittels „Common Path Photothermal Interferometry“ durchgeführt würden. Der Einsatz zusätzlicher Hintergrundbeleuchtung ist bei diesem Verfahren deutlich einfacher möglich als im Falle der Photoakustik.

KAPITEL 6

ZUSAMMENFASSUNG

Lithiumniobatkristalle gehören zu den wichtigsten Materialien für optische Technologien. Während sie im Bereich der Telekommunikation seit vielen Jahren erfolgreich – beispielsweise als Schalter oder Filter – eingesetzt werden, ist ihr Einsatz in der nichtlinearen Optik weiterhin durch das Auftreten des Optischen Schadens eingeschränkt. Aus technologischer Sicht ist undotiertes LiNbO_3 jedoch ein sehr attraktiver Kandidat für die nichtlineare Optik, da es hohe nichtlineare Koeffizienten, einen großen Transparenzbereich und die Möglichkeit ferroelektrischer Strukturierung für Quasi-Phasenanpassung bei vergleichsweise kostengünstiger Verfügbarkeit in hoher Qualität vereint.

Optischer Schaden basiert auf dem photorefraktiven Effekt: Unter Beleuchtung werden Ladungsträger räumlich getrennt, so dass Raumladungsfelder entstehen, welche über den elektrooptischen Effekt den Brechungsindex des Materials modulieren. Für die Vermeidung des Optischen Schadens wurden in den letzten Jahren mit der thermo-elektrischen Oxidation und der Optischen Reinigung zwei neue Verfahren entwickelt, die die Reinheit der Kristalle steigern. In undotiertem LiNbO_3 stoßen beide Verfahren jedoch an Grenzen, deren Ursachen zunächst ungeklärt sind.

Um bestehende Verfahren gegen den Optischen Schaden zu verbessern oder gegebenenfalls neuartige Methoden zu entwickeln, muss der lichtinduzierte Ladungstransport in diesem Material sehr genau verstanden sein. Daher liegt das Hauptaugenmerk dieser Arbeit auf der Untersuchung des Ladungstransports an Hand von lichtinduzierten Raumladungsfeldern und Absorptionsänderungen.

Raumladungsfelder in LiNbO_3 werden über die Untersuchung photorefraktiver Transmissionsgitter und mittels zeitaufgelöster Messungen mit dem Sénarmont-Verfahren studiert. Die Untersuchung der Gitter erlaubt per Ausnutzung von Raumladungsbegrenzung die Bestimmung der Konzentration N mit Licht anregbarer Ladungsträger. Für kleine Lichtintensitäten unterhalb von 10 W/cm^2 wird eine äußerst kleine Konzentration an Elektronen gemessen, die anfänglich in extrinsischen Störstellen gebunden sind: $\tilde{N} \approx 1.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Überraschenderweise findet man zusätzlich, dass diese Konzentration mit steigender Beleuchtungsintensität anwächst. Dieser Befund lässt sich mit keinem be-

stehenden Modell des Ladungstransports erklären. Auch für das volumenphotovoltaische Feld E_{phv} , welches man im Wesentlichen aus der Gitteramplitude bei großen Gitterperioden erhält, stellt man ein Anwachsen mit der Intensität fest. Dies lässt sich zwar qualitativ mit dem herkömmlichen Zwei-Zentren-Modell des lichtinduzierten Ladungstransports erklären, jedoch sind nicht alle Details verstanden.

Die Messungen mit Hilfe der zeitaufgelösten Sénarmont-Technik bestätigen die erwähnte Intensitätsabhängigkeit des volumenphotovoltaischen Feldes. Hier kann zusätzlich der volumenphotovoltaische Koeffizient β direkt gemessen werden. Dadurch wird klar, dass die Intensitätsabhängigkeit von E_{phv} vorwiegend vom Anwachsen des Koeffizienten β mit der Intensität herrührt. Ergänzende Messungen bei erhöhten Temperaturen ergeben eine Aktivierungsenergie des volumenphotovoltaischen Feldes von $E_a \approx 0.34$ eV. Dieser Wert kann eindeutig den sogenannten flachen Zentren zugeordnet werden. Diese Defekte haben ihren Ursprung im Lithiumdefizit kongruent schmelzender Lithiumniobatkristalle. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, dass die flachen Zentren in so gut wie jeder Situation – insbesondere auch bei verhältnismäßig geringen Lichtintensitäten unterhalb von 100 W/cm^2 – den lichtinduzierten Ladungstransport in LiNbO_3 dominieren.

Der bei der Untersuchung von Transmissionsgittern beobachtete Anstieg der Konzentration photoanregbarer Ladungsträger mit der Intensität wird auch durch Messungen lichtinduzierter Absorptionsänderungen bestätigt. Hier findet man maximale Amplituden der lichtinduzierten Absorption von $\alpha_{\text{li}} \approx 0.2 \text{ cm}^{-1}$, während die statische Absorption der selben Kristalle im sichtbaren Spektralbereich nicht größer als 0.02 cm^{-1} ist. Außerdem ist der Anstieg der Amplituden der lichtinduzierten Absorption für die beiden verwendeten Tastwellenlängen 488 nm und 785 nm linear. Damit ist Zwei-Photonen-Absorption als Ursache für die lichtinduzierten Absorptionsänderungen ausgeschlossen.

Aus diesen Tatsachen wird gefolgert, dass es eine bisher unentdeckte Quelle für mit Licht anregbare Ladungsträger geben muss. Basierend auf dieser Annahme wird das Zwei-Zentren-Modell des lichtinduzierten Ladungstransports modifiziert: In Ergänzung zum herkömmlichen Zwei-Zentren-Modell berücksichtigt das hier entwickelte Modell die Anregung von Elektronen aus lokalisierten Zuständen nahe dem Valenzband in die tiefen Zentren, die im Allgemeinen mit extrinsischen Verunreinigungen assoziiert werden. Mit Hilfe des neu eingeführten Anregungskanals lassen sich die experimentell beobachteten Absorptionseffekte quantitativ erklären. Auch die übrigen Resultate dieser Arbeit sind im Einklang mit dem Bild des Ladungstransports, das dem Modell zu Grunde liegt. Insbesondere sagt das Modell für die flachen Zentren eine dominierende Rolle beim Ladungstransport voraus, wie sie auch durch die experimentellen Daten nahegelegt wird.

Es bieten sich weitergehende Untersuchung des neu eingeführten Anregungskanals und des Anwachsens der Konzentration photoanregbarer Ladungsträger mittels neuer und hochempfindlicher Absorptionsmessverfahren an.

Die in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse bezüglich des Ladungstransports in undotierten Lithiumniobatkristallen haben das Potential, den Einsatzbereich des Materials in der nichtlinearen Optik deutlich zu erweitern.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. A. Franken, G. Weinreich, C. W. Peters, and A. Hill, „Generation of optical harmonics“, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 118–119 (1961).
- [2] M. M. Fejer, G. A. Magel, D. H. Jundt, and R. L. Byer, „Quasi-phase-matched second harmonic generation - tuning and tolerances“, *IEEE J. Quantum Elect.* **28**, 2631–2654 (1992).
- [3] A. Ashkin, G. D. Boyd, J. M. Dziedzic, R. G. Smith, A. A. Ballman, J. J. Levinstein, and K. Nassau, „Optically induced refractive index inhomogeneities in LiNbO₃ and LiTaO₃“, *Appl. Phys. Lett.* **9**, 72–74 (1966).
- [4] K. Buse, A. Adibi, and D. Psaltis, „Non-volatile holographic storage in doubly doped lithium niobate crystals“, *Nature* **393**, 665–668 (1998).
- [5] L. Hesselink, S. S. Orlov, A. Liu, A. Akella, D. Lande, and R. R. Neurgaonkar, „Photorefractive materials for nonvolatile volume holographic data storage“, *Science* **282**, 1089–1094 (1998).
- [6] D. A. Bryan, R. Gerson, and H. E. Tomaschke, „Increased optical damage resistance in lithium niobate“, *Appl. Phys. Lett.* **44**, 847–849 (1984).
- [7] M. Falk, Th. Woike, and K. Buse, „Reduction of optical damage in lithium niobate crystals by thermo-electric oxidization“, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 251912 (2007).
- [8] M. Kösters, B. Sturman, P. Werheit, D. Haertle, and K. Buse, „Optical cleaning of congruent lithium niobate crystals“, *Nature Photon.* **3**, 510–513 (2009).
- [9] R. S. Weis and T. K. Gaylord, „Lithium niobate - summary of physical properties and crystal structure“, *Appl. Phys. A-Mater.* **37**, 191–203 (1985).
- [10] O. F. Schirmer, O. Thiemann, and M. Wohlecke, „Defects in LiNbO₃ I - Experimental aspects“, *J. Phys. Chem. Solids* **52**, 185–200 (1991).

- [11] O. F. Schirmer and D. von der Linde, „Two-photon- and x-ray-induced Nb^{4+} and O^- small polarons in LiNbO_3 “, *Appl. Phys. Lett.* **33**, 35–38 (1978).
- [12] L. Arizmendi, J. M. Cabrera, and F. Agulló-López, „Defects induced in pure and doped LiNbO_3 by irradiation and thermal reduction“, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **17**, 515–529 (1984).
- [13] F. Jermann and J. Otten, „Light-induced charge transport in $\text{LiNbO}_3:\text{Fe}$ at high light intensities“, *J. Opt. Soc. Am. B* **10**, 2085–2092 (1993).
- [14] F. Jermann, M. Simon, and E. Krätzig, „Photorefractive properties of congruent and stoichiometric lithium niobate at high light intensities“, *J. Opt. Soc. Am. B* **12**, 2066–2070 (1995).
- [15] M. Carrascosa, J. Villaroel, J. Carnicero, A. García-Cabañes, and J. M. Cabrera, „Understanding light intensity thresholds for catastrophic optical damage in LiNbO_3 “, *Opt. Express* **16**, 115–120 (2008).
- [16] B. Sturman, M. Carrascosa, and F. Agulló-López, „Light-induced charge transport in LiNbO_3 crystals“, *Phys. Rev. B* **78**, 245114–8 (2008).
- [17] D. Jundt, M. Fejer, and R. Byer, „Optical properties of lithium-rich lithium niobate fabricated by vapor transport equilibration“, *IEEE J. Quant. Elect.* **26**, 135–138 (1990).
- [18] K. Kitamura, J. Yamamoto, N. Iyi, S. Kimura, and T. Hayashi, „Stoichiometric LiNbO_3 single-crystal growth by double crucible czochralski method using automatic powder supply-system“, *J. Cryst. Growth* **116**, 327–332 (1992).
- [19] G. I. Malovichko, V. G. Grachev, E. P. Kokanyan, O. F. Schirmer, K. Betzler, B. Gather, F. Jermann, S. Klauer, U. Schlarb, and M. Wöhlecke, „Characterization of stoichiometric LiNbO_3 grown from melts containing K_2O “, *Appl. Phys.* **56**, 103–108 (1993).
- [20] K. Polgar, A. Peter, L. Kovacs, G. Corradi, and Z. Saller, „Growth of stoichiometric LiNbO_3 single crystals by top seeded solution growth method“, *J. Cryst. Growth* **1771**, 211–216 (1997).
- [21] J. R. Schwesyg, M. C. C. Kajiyama, M. Falk, D. H. Jundt, K. Buse, and M. M. Fejer, „Light absorption in undoped congruent and magnesium-doped lithium niobate crystals in the visible wavelength range“, *Appl. Phys. B* **100**, 109–115 (2010).
- [22] A. Yariv and P. Yeh *Photonics: Optical Electronics in Modern Communications*. Oxford University Press, 2007.
- [23] R. Müller, M. T. Santos, L. Arizmendi, and J. M. Cabrera, „A narrow-band interference filter with photorefractive LiNbO_3 “, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 241 (1994).

-
- [24] P. Jayanth, R. K. Mohan, C. K. Subramanian, and P. S. Narayanan, „Optical phase conjugation by two-wave mixing in iron-doped lithium niobate“, *Opt. Commun.* **116**, 175–178 (1995).
- [25] F. Kalkum, S. Broch, T. Brands, and K. Buse, „Holographic phase conjugation through a sub-wavelength hole“, *Appl. Phys. B* **95**, 637–645 (2009).
- [26] H. Kurz, E. Krätzig, W. Keune, H. Engelmann, U. Gonser, B. Dischler, and A. Räufer, „Photorefractive Centers in LiNbO₃, Studied by Optical-, Mössbauer- and EPR-Methods“, *Appl. Phys.* **12**, 355–368 (1977).
- [27] E. Krätzig and O. F. Schirmer *Photorefractive materials and their applications 2-Materials*. Springer, 2006.
- [28] K. Buse, „Light-induced charge transport processes in photorefractive crystals I: Models and methods“, *Appl. Phys. B* **64**, 273–291 (1997).
- [29] A. M. Glass, „The photorefractive effect“, *Opt. Eng.* **17**, 470–479 (1978).
- [30] V. Fridkin and B. Sturman *The Photovoltaic and Photorefractive Effects in Noncentrosymmetric Materials*. Gordon Breach, New York, 1992.
- [31] L. Solymar, D. Webb, and A. Grunnet-Jepsen *The Physics and Applications of Photorefractive Materials*. Clarendon, Oxford, 1996.
- [32] B. I. Sturman, M. Carrascosa, F. Agulló-López, and J. Limeres, „Theory of high-temperature photorefractive phenomena in LiNbO₃ crystals and applications to experiment“, *Phys. Rev. B* **57**, 12792–12805 (1998).
- [33] K. Buse, J. Imbrock, E. Krätzig, and K. Peithmann *Photorefractive materials and their applications 2 - Materials*. Springer, 2006.
- [34] B. I. Sturman and V. M. Fridkin *The photovoltaic and photorefractive effects in noncentrosymmetric materials*. CRC Press, 1992.
- [35] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odoulov, M. S. Soskin, and V. L. Vinetski, „Holographic storage in electrooptic crystals I - steady state“, *Ferroelectrics* **22**, 949–960 (1979).
- [36] N. V. Kukhtarev, V. B. Markov, S. G. Odoulov, M. S. Soskin, and V. L. Vinetski, „Holographic storage in electrooptic crystals II - beam coupling - light amplification“, *Ferroelectrics* **22**, 961–964 (1979).
- [37] G. E. Peterson, A. M. Glass, and T. J. Negran, „Control of the susceptibility of lithium niobate to laser-induced refractive index changes“, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 130–132 (1971).

- [38] M. Kösters, B. Sturman, D. Haertle, and K. Buse, „Kinetics of photorefractive recording for circular light beams“, *Opt. Lett.* **34**, 1036–1038 (2009).
- [39] A. Yariv and P. Yeh *Optical Waves in Crystals*. John Wiley and Sons, 1984.
- [40] O. Schirmer, M. Imlau, C. Merschjann, and B. Schoke, „Electron small polarons and bipolarons in LiNbO₃“, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 123201 (2009).
- [41] C. Merschjann, B. Schoke, D. Conradi, M. Imlau, G. Corradi, and K. Polgar, „Absorption cross sections and number densities of electron and hole polarons in congruently melting LiNbO₃“, *J. Phys.: Condens. Mat.* **21**, 015906 (2009).
- [42] O. F. Schirmer, S. Juppe, and J. Koppitz, „Electron-spin-resonance, optical and photovoltaic studies of reduced undoped LiNbO₃“, *Cryst. Latt. Def. Amorp.* **16**, 353–357 (1987).
- [43] P. Herth, T. Granzow, D. Schaniel, T. Woike, M. Imlau, and E. Krätzig, „Evidence for light-induced hole polarons in LiNbO₃“, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 067404/1–4 (2005).
- [44] M. Kösters, C. Becher, D. Haertle, B. Sturman, and K. Buse, „Charge transport properties of undoped congruent lithium niobate crystals“, *Appl. Phys. B* **97**, 811–815 (2009).
- [45] M. Simon, S. Wevering, K. Buse, and E-Krätzig, „The bulk photovoltaic effect of photorefractive LiNbO₃:Fe crystals at high light intensities“, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **30**, 144–149 (1997).
- [46] G. de la Paliza, O. Caballero, A. García-Cabañes, M. Carrascosa, and J. M. Cabrera, „Superlinear photovoltaic currents in proton-exchanged LiNbO₃ waveguides“, *Appl. Phys. B* **76**, 555–559 (2003).
- [47] J. Carnicero, O. Caballero, M. Carrascosa, and J. M. Cabrera, „Superlinear photovoltaic currents in LiNbO₃: analyses under the two-center model“, *Appl. Phys. B* **79**, 351–358 (2004).
- [48] F. S. Chen, „Optically induced change of refractive indices in LiNbO₃ and LiTaO₃“, *J. Appl. Phys.* **40**, 3389–3396 (1969).
- [49] F. S. Chen, J. T. LaMacchia, and D. B. Fraser, „Holographic storage in lithium niobate“, *Appl. Phys. Lett.* **13**, 223–225 (1968).
- [50] R. Magnusson and T. K. Gaylord, „Use of dynamic theory to describe experimental results from volume holography“, *J. Appl. Phys.* **47**, 190–199 (1976).
- [51] Y. Furukawa, K. Kitamura, A. Alexandrovski, R. K. Route, M. M. Fejer, and G. Foulon, „Green-induced infrared absorption in MgO doped LiNbO₃“, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1970–1972 (2001).

-
- [52] I. Breunig, M. Falk, B. Knabe, R. Sowade, K. Buse, P. Rabiei, and D. H. Jundt, „Second harmonic generation of 2.6 W green light with thermoelectrically oxidized undoped congruent lithium niobate crystals below 100°C“, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 221110/1–3 (2007).
- [53] E. P. Kokanyan, V. G. Babajanyan, G. G. Demirkhanyan, J. B. Gruber, and S. Erdel, „Periodically poled structures in doped lithium niobate crystals“, *J. Appl. Phys.* **92**, 1544–1547 (2002).
- [54] Y. Lu, Y. Lu, X. Cheng, C. Xue, and N. Ming, „Growth of optical superlattice LiNbO₃ with different modulation periods and its application in second harmonic generation“, *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2781 (1996).
- [55] P. E. Powers, T. J. Kulp, and S. E. Bisson, „Continuous tuning of a continuous wave periodically-poled lithium niobate optical parametric oscillator by use of a fan-out grating design“, *Opt. Lett.* **23**, 159 (1998).
- [56] L. E. Myers, R. C. Eckhardt, M. M. Fejer, R. L. Byer, W. R. Bosemberg, and J. W. Pierce, „Quasi-phasematched optical parametric oscillator in bulk periodically poled LiNbO₃“, *J. Opt. Soc. Am.* **12**, 2102–2116 (1995).
- [57] L. E. Myers and W. R. Bosemberg, „Periodically poled lithium niobate and quasi-phase-matched optical parametric oscillation“, *IEEE J. Quantum. Elect.* **33**, 1663–1672 (1997).
- [58] Y. C. Huang, A. C. Chiang, Y. Y. Lin, and Y. W. Fang, „Optical parametric generation covering the sodium D1, D2 lines from a 532-nm pumped periodically poled lithium niobate (PPLN) crystal with ionic-nonlinearity enhanced parametric gain“, *IEEE J. Quantum. Elect.* **38**, 1614–1619 (2002).
- [59] M. Simon, F. Jermann, T. R. Volk, and E. Krätzig, „Influence of zinc doping on the photorefractive properties of lithium-niobate“, *Phys. Status Solidi A* **149**, 723–732 (1995).
- [60] E. P. Kokanyan, L. Razzari, I. Christiani, V. Degiorgio, and J. B. Gruber, „Reduced photorefraction in hafnium-doped single-domain and periodically poled lithium niobate crystals“, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1880–1882 (2004).
- [61] C. Gu, J. Hong, H. Li, D. Psaltis, and P. Yeh, „Dynamics of grating formation in photovoltaic media“, *J. Appl. Phys.* **69**, 1167–1172 (1991).
- [62] H. Kogelnik, „Coupled wave theory for thick hologram gratings“, *Bell System Technical Journal* **48**, 2909 (1969).
- [63] Y. Ninomiya, „Recording characteristics of volume holograms“, *J. Opt. Soc. Am.* **63**, 1124–1130 (1973).

- [64] B. Sturman and D. M. Giel, „Description of readout processes during strong beam coupling“, *Phys. Rev. E* **69**, 066603/1–10 (2004).
- [65] M. Zha, P. Amrhein, and P. Gunter, „Measurement of phase shift of photorefractive gratings by a novel method“, *IEEE J. Quantum. Elect.* **26**, 788–792 (1990).
- [66] R. Hofmeister, A. Yariv, A. Kewitsch, and S. Yagi, „Simple methods of measuring the net photorefractive phase-shift and coupling-constant“, *Opt. Lett.* **18**, 488–490 (1993).
- [67] W. E. Moerner, A. Grunnet-Jepsen, and C. L. Thompson, „Photorefractive polymers“, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **27**, 585–623 (1997).
- [68] M. Falk, *Thermo-electric oxidization of iron in lithium niobate crystals*. PhD thesis, Universität Bonn, 2007.
- [69] L. Kóvacs, G. Ruschhaupt, K. Polgár, G. Corradi, and M. Wöhlecke, „Composition dependence of the ultraviolet absorption edge in lithium niobate“, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 2801–2803 (1997).
- [70] S. Breer, K. Buse, K. Peithmann, H. Vogt, and E. Krätzig, „Stabilized recording and thermal fixing of holograms in photorefractive lithium niobate crystals“, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 1591–1594 (1998).
- [71] A. Zylbersztejn, „Thermally activated trapping in fe-doped LiNbO₃“, *Appl. Phys. Lett.* **29**, 778–780 (1976).
- [72] W. Jösch, R. Munser, W. Ruppel, and P. Würfel, „The photovoltaic effect and the charge transport in LiNbO₃“, *Ferroelectrics* **21**, 623 – 625 (1978).
- [73] E. Krätzig and R. Orłowski, „Light induced charge transport in doped LiNbO₃ and LiTaO₃“, *Ferroelectrics* **27**, 241–244 (1980).
- [74] L. Arizmendi, P. D. Townsend, M. Carrascosa, J. Baquedano, and J. M. Cabrera, „Photorefractive fixing and related thermal effects in LiNbO₃“, *Opt. Commun.* **116**, 175–178 (1995).
- [75] Y. Yang, I. Nee, K. Buse, and D. Psaltis, „Ionic and electronic dark decay of holograms on LiNbO₃:Fe crystals“, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 4076–4078 (2001).
- [76] D. Berben, K. Buse, S. Wevering, P. Herth, M. Imlau, and T. Woike, „Lifetime of small polarons in iron-doped lithium-niobate crystals“, *J. Appl. Phys.* **87**, 1034–1041 (2000).
- [77] J. R. Herrington, B. Dischler, A. Räuber, and J. Schneider, „An optical study of the stretching absorption band near 3 microns from OH⁻ defects in LiNbO₃“, *Solid State Commun.* **12**, 351–354 (1973).

-
- [78] L. Kóvacs, M. Wöhlecke, A. Jovanović, K. Polgár, and S. Kapphahn, „Infrared absorption study of the OH vibrational band in LiNbO₃ crystals“, *J. Phy. Chem. Solids* **52**, 797–803 (1991).
- [79] P. Herth, D. Schaniel, T. Woike, T. Granzow, M. Imlau, and E. Krätzig, „Polarons generated by laser pulses in doped LiNbO₃“, *Phys. Rev. B* **71**, 125128/1–10 (2005).
- [80] C. Merschjann, D. Berben, M. Imlau, and M. Wöhlecke, „Evidence for Two-Path Recombination of Photoinduced Small Polarons in Reduced LiNbO₃“, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 186404/1–4 (2006).
- [81] C. Merschjann, B. Schoke, and M. Imlau, „Influence of chemical reduction on the particular number densities of light-induced small electron and hole polarons in nominally pure LiNbO₃“, *Phys. Rev. B* **76**, 085114/1–9 (2007).
- [82] O. Beyer, D. Maxein, T. Woike, and K. Buse, „Generation of small bound polarons in lithium niobate crystals on the subpicosecond time scale“, *Appl. Phys. B* **83**, 527–530 (2006).
- [83] D. Maxein, S. Kratz, P. Reckenthaeler, J. Bückers, D. Haertle, T. Woike, and K. Buse, „Polarons in magnesium-doped lithium niobate crystals induced by femtosecond light pulses“, *Appl. Phys. B* **92**, 543–547 (2008).
- [84] S. Sasamoto, J. Hirohashi, and S. Ashihara, „Polaron dynamics in lithium niobate upon femtosecond pulse irradiation: Influence of magnesium doping and stoichiometry control“, *J. Appl. Phys.* **105**, 083102/1–6 (2009).
- [85] O. Beyer, D. Maxein, K. Buse, B. Sturman, H. T. Hsieh, and D. Psaltis, „Investigation of nonlinear absorption processes with femtosecond light pulses in lithium niobate crystals“, *Phys. Rev. E* **71**, 056603/1–8 (2005).
- [86] D. L. Zhang, J. Zhang, Z. K. Wu, and E. Y. B. Pun, „Light-induced absorption in reduced congruent and near-stoichiometric Er:LiNbO₃ crystals“, *Appl. Phys. A-Mater.* **83**, 397–409 (2006).
- [87] P. Reckenthaeler, B. Sturman, D. Maxein, T. Woike, and K. Buse, „Separation of optical kerr and free-carrier nonlinear responses with femtosecond light pulses in lithium niobate crystals“, *Phys. Rev. B* **76**, 195117/1–4 (2007).

Liste eigener Veröffentlichungen

- F. Luedtke, N. Waasem, K. Buse, B. Sturman, „Light-induced charge-transport in undoped LiNbO₃ crystals“, *Appl. Phys. B* **105**, 35-50 (2011)
- J. Villaroel, J. Carnicero, F. Luedtke, M. Carrascosa, A. García-Cabañes, J. M. Cabrera, A. Alcazar, B. Ramiro, „Analysis of photorefractive optical damage in lithium niobate: application to planar waveguides“, *Opt. Express* **18**, 20852-20861 (2010)
- H. Steigerwald, F. von Cube, F. Luedtke, V. Dierolf, and K. Buse, „Influence of heat and UV light on the coercive field of lithium niobate crystals“, *Appl. Phys. B* **101**, 535-539 (2010).
- F. Luedtke, J. Villarroel, A. García-Cabañes, M. Carrascosa, H. Steigerwald, K. Buse „Mach-Zehnder method for optical damage characterization of planar waveguides“, *Ferroelectrics* **390**, 41-47 (2009).
- H. Steigerwald, F. Luedtke, and K. Buse, „Ultraviolet light assisted periodic poling of near-stoichiometric, magnesium-doped lithium niobate crystals“, *Appl. Phys. Lett.* **94**, 032906/1-3 (2009).
- F. Luedtke, J. Villaroel, A. García-Cabañes, K. Buse, M. Carrascosa, „Correlation between photorefractive index changes and optical damage thresholds in *z*-cut proton-exchanged-LiNbO₃ waveguides“, *Opt. Express* **17**, 658-665 (2009)

Wesentliche Teile der vorliegenden Arbeit wurden bereits in der hervorgehobenen Veröffentlichung publiziert. Als Konferenzbeitrag zum **Topical Meeting: Photorefractive Materials, Effects and Devices – PR2011** in Ensenada, Mexiko, erschien außerdem:

- F. Luedtke, D. Haertle, B. Sturman, K. Buse, „Intensity-dependent concentration of photo-active electrons in nominally undoped LiNbO₃“, *Photorefractive Materials, Effects and Applications* (2011)

DANKSAGUNG

Allen voran muss ich Prof. Dr. Karsten Buse dafür danken, dass er mir die Promotion in seiner Forschungsgruppe ermöglicht hat. Er war stets zuverlässig in allen Belangen – sowohl wissenschaftlich als auch organisatorisch – für mich da, und hat zu jedem Zeitpunkt für geeignete Randbedingung gesorgt. Letzteres vor allem auch dann noch, als er schon seine neue Aufgabe als Direktor des Fraunhofer Instituts für Physikalische Messtechnik angetreten hatte.

Bei Prof. Dr. Karl Maier bedanke ich mich für die Übernahme des Korreferats und für seinen Einsatz bei der Organisation meines Promotionsverfahrens. Herzlicher Dank geht auch an Herrn Priv.-Doz. Dr. Bernard Metsch und Prof. Dr. Werner Mader, die bereit waren, als drittes und viertes Mitglied meiner Promotionskommission zu agieren.

Sehr wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat Prof. Dr. Boris Sturman, der mit unserer Arbeitsgruppe seit vielen Jahren erfolgreich zusammenarbeitet. Er hat durch seine konstruktive Kritik entscheidend zum erfolgreichen Abschluss der Untersuchungen photorefraktiver Gitter beigetragen und sehr stark bei der Entwicklung des Flaschenhals-Modells zur Erklärung der linearen Intensitätsabhängigkeit der Amplituden der lichtinduzierten Absorption mitgewirkt. Seine direkte und offene Art habe ich sehr zu schätzen gelernt.

Dr. Daniel Haertle hat mich zeitweise während seiner Tätigkeit als Postdoc betreut und unterstützt. Für seinen Einsatz und seine Anregungen zu meinen Experimenten möchte ich ihm ebenfalls danken.

Auch wenn ich mit Niklas Waasem offiziell nur für drei Monate am Ende seiner Diplomarbeit zusammengearbeitet habe, war er auch später immer noch ein wichtiger Diskussionspartner und ist - noch viel wichtiger - während meiner Zeit in der Hertz-AG einer meiner besten Freunde geworden. Ich bin ihm auch sehr dankbar dafür, dass er diese Arbeit in verschiedenen Stadien gelesen hat und mir sehr hilfreiche Anregungen geben konnte.

Hendrik Steigerwald, der mich schon während meiner Diplomarbeit betreut hat, mag mit seinen Meinungen manchmal anecken, aber er ist sich immer treu geblieben und ist definitiv einer meiner besten und zuverlässigsten Freunde geworden. Nicht nur, weil er einer der Wenigen ist, der meinen mitunter albernen Humor teilt, habe ich ihn oftmals vermisst seitdem er seine Anstellung als Postdoc in Melbourne angetreten hat. Ich hoffe, dass er die Zeit dort genießen kann und diese mutige Entscheidung niemals bereuen wird.

Die Arbeitsatmosphäre in der Hertz-AG habe ich stets als sehr angenehm und kollegial empfunden. Ob bei Videoabenden, Doktorfeiern, Ehemaligentreffen oder auch bei gemeinsamen Anstrengungen wie der Organisation einer internationalen Konferenz 2009 – immer hat die Gruppe zusammengehalten und wir hatten viel Spaß miteinander. Vielen Dank für die gute Zeit! Namentlich erwähnen muss ich an dieser Stelle auf jeden Fall meine Büronachbarn aus dem legendären Eckbüro: Mit Dominik Maxein, Michael Kösters, Carsten Becher, Niklas Waasem, Stephan Fieberg und Hendrik Steigerwald hatte ich mit Abstand die besten Büronachbarn, die ich mir hätte wünschen können!

Dank Karsten Buses finanzieller Unterstützung hatte ich das Glück, kurz vor der Enphase meiner Promotion für knapp drei Monate an der Stanford Universität in Kalifornien arbeiten zu dürfen. Daher will ich mich bei Prof. Dr. Marty Fejer dafür bedanken, dass er diesen Aufenthalt möglich gemacht hat, und ich die Ehre hatte, von seinem schier unerschöpflichen Erfahrungsschatz in Sachen Experimentalphysik profitieren zu können. Dr. Carsten Langrock war ein zugleich sehr angenehmer und sehr hilfreicher Laborkollege - vielen Dank dafür!

Ebenfalls sehr dankbar bin ich Prof. Dr. Stefan Linden und seiner Arbeitsgruppe, die nach dem Auszug der Hertz-AG unsere Büro- und Laborräume übernommen haben, und mir netterweise gestattet haben, für das Schreiben meiner Dissertation meinen Büroplatz zu behalten. Ohne meine „Adoptivarbeitsgruppe“ wäre das letzte halbe Jahr meiner Doktorarbeit wohl sehr einsam und weitaus weniger angenehm verlaufen!

Weiterhin gilt mein Dank unserer Sekretärin Frau Bernard, dafür dass sie alle verwaltungstechnischen Dinge für uns übernommen und uns so stets eine Menge Arbeit erspart hat. Ich hoffe sehr, dass die Uni Bonn für sie eine interessante und erfüllende Aufgabe finden wird.

Bei Dr. Akos Hoffmann und Priv.-Doz. Dr. Elisabeth Soergel möchte ich mich ebenfalls für die nette Zusammenarbeit, elektro-mechanische Hilfestellungen und das ein oder andere äußerst leckere und unterhaltsame Abendessen bedanken!

Meiner Freundin Deena will ich danken dafür, dass sie immer zu mir gehalten hat, auch wenn es kompliziert wurde. Alles in meinem Leben ist besser, seit sie da ist und ich bin unglaublich froh, sie getroffen zu haben!

An letzter und wichtigster Stelle möchte ich meiner Familie danken: Meine Schwester Meike - nur wenig älter als ich, aber bereits seit vielen Jahren ernsthaft im Berufsleben - ist einer der wichtigsten Menschen in meinem Leben und ihr Ratschlag bedeutet mir sehr viel. Der allergrößte Dank gebührt natürlich meinen Eltern: Ihr wart und seit immer und in jeder Hinsicht für mich da und habt das - in meinen Augen an ein Wunder grenzende - Kunststück geschafft, mir immer alle Freiheiten zu lassen und mich trotzdem bedingungslos zu unterstützen. Ihr seid die Besten und ich bin Euch unendlich dankbar!